



TITLE:

低応力X線吸収体の成膜とX線マスクのパターン位置精度の向上に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

丸本, 健二

CITATION:

丸本, 健二. 低応力X線吸収体の成膜とX線マスクのパターン位置精度の向上に関する研究. 京都大学, 2013, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2013-11-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r12791>

RIGHT:

低応力 X 線吸収体の成膜と
X 線マスクのパターン位置精度の向上に関する研究

丸 本 健 二

目次

第1章 序論	1
1.1 本論文の背景	1
1.1.1 X線リソグラフィ技術	1
1.1.2 X線マスクの概要と要求	4
1.1.3 X線マスクのパターン位置精度に関する課題	6
1.1.4 吸収体材料に関する課題	10
1.2 本論文の目的と構成	12
第2章 アモルファス WTiN 吸収体の成膜と特性評価	21
2.1 序論	21
2.1.1 背景	21
2.1.2 X線吸収体に対する要求	22
2.1.3 応力計測精度の改善	24
2.2 WTiN 吸収体の成膜と結晶構造の評価	25
2.2.1 WTiN 吸収体の成膜	25
2.2.2 WTiN 膜の結晶構造，組成，密度	26
2.3 応力制御性および安定性の評価	30
2.3.1 応力制御性の評価	30
2.3.2 バッチ内応力均一性の評価	31
2.3.3 応力安定性の評価	32

2.4	WTiN 吸収体の微細加工特性	34
2.4.1	エッチング方法	34
2.4.2	エッチング実験結果	35
2.4.3	微細パターン形成	36
2.4.4	ITO 多機能膜	37
2.5	結論	39
第 3 章	吸収体応力の面内均一性の改善	45
3.1	序論	45
3.2	吸収体応力の面内均一性の基準	47
3.3	SVA 法による面内均一性の改善	50
3.4	スパッタ成膜の幾何条件の最適化による面内均一性の改善	52
3.4.1	実験	52
3.4.2	結果と考察	53
3.5	結論	59
第 4 章	エッチング時に付加される吸収体応力の評価と位置歪の抑制	62
4.1	序論	62
4.2	実験	63
4.2.1	成膜とエッチングの条件	63
4.2.2	実験 1：基板の反り計測による評価	64
4.2.3	実験 2：実デバイスパターンのマスクによる評価	65
4.2.4	実験 3：歪強調マスクによる評価	66
4.3	結果と考察	68
4.3.1	実験 1 の結果と考察	68
4.3.2	実験 2 の結果と考察	69

4.3.3	実験 3 の結果と考察	69
4.4	結論	72
第 5 章	マスク工程中の機械的変形による吸収体の応力変化の解析	75
5.1	序論	75
5.2	プロセスステップ毎の OPD と IPD の式の導出	78
5.2.1	基礎理論	78
5.2.2	メンブレン成膜による IPD (step 1)	81
5.2.3	裏面メンブレンエッチングによる OPD と IPD (step 2)	81
5.2.4	バックエッチによる OPD と IPD (step 3)	84
5.2.5	接合による OPD と IPD (step 4)	85
5.3	計算結果および考察	86
5.3.1	実験結果との比較	86
5.3.2	OPD と IPD のマスク幾何形状依存性	87
5.3.3	吸収体応力変化とその補償に関する考察	89
5.3.4	マスク前面の平面度に関する考察	89
5.4	結論	91
第 6 章	洗浄による吸収体応力変化の評価と新しい洗浄方法の開発	97
6.1	序論	97
6.2	実験	99
6.2.1	実験装置と実験方法	99
6.2.2	その場エッチング量計測	101
6.3	結果と考察	102
6.3.1	従来の表面洗浄法	102
6.3.2	電気化学的表面洗浄法	105

6.4	結論	110
第7章	ダイヤモンドメンブレンと SiC サポートプレートの X 線マスク適用	114
7.1	ダイヤモンドメンブレンの実用化	114
7.1.1	序論	114
7.1.2	ホットフィラメント CVD 法による成膜と評価	115
7.1.3	マイクロ波プラズマ CVD 法による膜質の改善	125
7.1.4	結論	129
7.2	SiC セラミクスサポートプレートの実用化	130
7.2.1	序論	130
7.2.2	セラミクス製サポートプレートの効果	131
7.2.3	新しい接合方法	134
7.2.4	X 線マスクブランクの作製	135
7.2.5	結論	137
第8章	WTiN 吸収体を用いた X 線マスクの作製と評価	141
8.1	SiC メンブレンと WTiN 吸収体を用いた X 線マスクの作製と評価	141
8.1.1	序論	141
8.1.2	1Gbit-DRAM 用 X 線マスクの試作と評価	142
8.1.3	64Mbit-DRAM 用 X 線マスクの試作と評価	146
8.1.4	結論	149
8.2	ダイヤモンドメンブレンと WTiN 吸収体を用いた第二世代 X 線リソグラフィ用 X 線マスクの作製と評価	150
8.2.1	序論	150
8.2.2	ダイヤモンドメンブレンの厚さに関する検討	151
8.2.3	ダイヤモンドメンブレンを用いた X 線マスクの試作と評価	154

8.2.4	マスク前面の平面度	159
8.2.5	結論	161
第9章	結論	167
9.1	総括	167
9.2	今後の展開	172
謝辞		176
付録	用語表	179
研究発表リスト		181
発表論文		181
国際会議発表		186
解説		193

表 1 本論文で用いる記号 (1).

a	ウエハの半径 [m]
b	円形のメンブレン窓の半径 [m]
B	正方形のメンブレン窓の辺長 [m]
c	円形のサポートプレート穴の半径 [m]
C	正方形のサポートプレート穴の辺長 [m]
d	直径 [m]
D	板の曲げ剛性 [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3$]
E	ヤング率 [Pa]
F	振動周波数 [s^{-1}]
g	マスク-ウエハ間ギャップ長 [m]
h	ウエハの厚さ [m]
L	長さ [m], 第 5 章では, ひさし状の部分の長さ [m]
M	単位長さ当りの曲げモーメント [$\text{Pa} \cdot \text{m}^2$]
N	粒子数
p	静水圧 [Pa]
r	半径 [m]
R	局率半径 [m], 粒子除去効率 [%], 解像度 [m]
S	電極面積 [m^2]
t	厚さ [m]
u	変位 [m]
V	電位 [V]
w	たわみ [m]
W	メンブレン窓の大きさ [m]

表 2 本論文で用いる記号 (2).

β	線熱膨張係数 [K^{-1}]
δ	メンブレンの沈み込み [m]
Δx	面内変位, パターン位置歪 [m]
Δz	基板の反り [m]
ε	歪 [-]
η	エッチング深さ [m]
λ	波長 [m]
ν	ポアッソン比 [-]
ρ	密度 [kg/m^3]
σ	応力 [Pa], rms 粗さ [m]
τ	光透過率 [-]
χ	吸収体被覆率 [-]
φ	傾斜角 ($= dw/dr$) [-]

表 3 略語集 (1).

ADL	衝撃波遅延管 (acoustic delay line)
AFM	原子間力顕微鏡 (atomic force microscope)
ARC	反射防止膜 (anti-reflection coating)
CMP	化学機械研磨 (chemical mechanical polishing)
CVD	化学気相成長 (chemical vapor deposition)
DC	直流 (direct current)
DLC	ダイヤモンドライクカーボン (diamond-like carbon)
DRAM	ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ (dynamic random access memory)
ECR	電子サイクロトロン共鳴 (electron cyclotron resonance)
ECSC	電気化学表面洗浄 (electrochemical surface cleaning)
IP	パターン位置 (image placement)
IPD	面内変位 (in-plane displacement)
ITO	インジウム錫酸化物 (Indium tin oxide)
LIGA	リソグラフィ, 電気メッキ, 成型を用いた微細加工技術 (lithographie, galvanofornung und abformung)
LSI	大規模集積回路 (large scale integrated circuit)
MEMS	微小電子機械システム (Micro Electro Mechanical Systems)
MOLE	最大重ね合わせ誤差 (maximum overlay error)
OPD	面外変形 (out-of-plane deformation)
PSL	ポリスチレンラテックス (poly styrene latex)
PV	最大-最小間 (peak-to-valley)
PXL	近接 X 線リソグラフィ (proximity x-ray lithography)
QCM	水晶天秤 (quartz crystal microbalance)
RF	高周波 (radio frequency)

表 4 略語集 (2).

RIE	反応性イオンエッチング (reactive ion etching)
rms	自乗平均 (root mean square)
SAW	表面弾性波 (surface acoustic wave)
SEM	走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope)
SOG	塗布ガラス (spin-on glass)
SR	シンクロトロン放射 (synchrotron radiation)
SVA	温度分布アニール (space-variant annealing)
TDS	昇温脱離ガス分析法 (thermal desorption spectroscopy)
ULSI	超大規模集積回路 (ultra-large scale integrated circuit)
XRD	X 線回折 (x-ray diffraction)
XPS	X 線光電子分光 (x-ray photoelectron spectroscopy)

第1章

序論

半導体デバイスの微細化は、メモリデバイスの高集積化や小型化、システムLSIの高速化や低消費電力化の継続的な進展を通じ、コンピュータ、携帯電話、家電製品、モバイル製品など様々な分野の製品の高性能化、高機能化、小型化や新製品創出に貢献している。半導体デバイスの微細化を牽引しているのがリソグラフィ技術である。X線リソグラフィ (Proximity X-ray Lithography :以下, PXLと略称) 技術は, 1972 年にマサチューセッツ工科大 (MIT) の H. I. Smith 教授らによって発明され [1], ポスト光リソグラフィ技術として多くの研究がなされてきた。また, PXL 技術は, MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 等の微細素子用加工技術の一つである LIGA (Lithographie, Galvanoformung und Abformung) プロセス [2] においても利用される。縮小投影する光リソグラフィ用のマスク (解像度は, デバイスの解像度の数倍でよい) でさえマスク精度が課題であるのに, PXL で用いる X 線マスクは等倍マスクであること, さらに, 重金属パターンを X 線透過性の軽元素薄膜上に形成するという歪が生じやすい構造をとることから, 高精度 X 線マスクの実現が PXL 技術の最大の課題とされてきた。本章では, PXL 用等倍 X 線マスクに関する本研究の背景と目的を明らかにし, 本論文の構成について述べる。

1.1 本論文の背景

1.1.1 X 線リソグラフィ技術

図 1.1 に, X 線リソグラフィ (PXL) における露光システムの全体構成を示す。光源は, シンクロトロン放射光 (Synchrotron Radiation, SR) リングであり, そこから発生する SR 光を用いて露光を行う。そのため, PXL は SR リソグラフィとも称される。図 1.2 に, 筆者らが PXL 技

術開発に用いた (a)超電導小型 SR リング (三菱電機製) [3], および量産用リングとして開発された (b)常電導小型 SR リング (住友重機械工業製) [4] の写真を示す. SR 光は, ビームラインを通して X 線露光機 (X 線ステッパ) に導かれる. ビームラインは SR 光を露光に適した形状に整形するための X 線ミラー, および超高真空である SR リング, ビームラインと大気圧露光雰囲気の隔壁であるベリリウム (Be) 窓を備える. X線ミラーには, 例えばシリコン結晶上に白金がコーティングされたものが用いられ [5], SR 装置より放出される X 線を入射角 $88\text{--}89^\circ$ で反射する. 反射率の波長依存性によって短波長成分が除かれる. Be 窓の厚さは $20\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$ で, 可視光領域を含む長波長成分に対する透過率が低い. このような X 線光学系を経ることで, X 線マスク上には露光に適した 1 nm 近傍の X 線が導かれる. 図 1.3 に, ビームラインの写真を, 図 1.4 に, 光源およびビームライン通過後の X 線の相対強度スペクトルを示す [6]. 図 1.5 に, 本研究で露光実験に用いた 2 台の X 線ステッパ, Karl Suss 製 XRS200 [7], キヤノン製 XRA [8] の写真を示す. X 線ステッパ内では, X 線マスクおよび X 線に感光するレジストを塗布したプロセスウエハが, $5\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ 程度のギャップを介して平行に対向設置され, X 線マスク通過によって形成された X 線光学像がプロセスウエハに転写される. プロセスウエハステージが露光毎にステップ移動することでウエハ全面が露光される. 図 1.6 に, 転写パターンの例を示す.

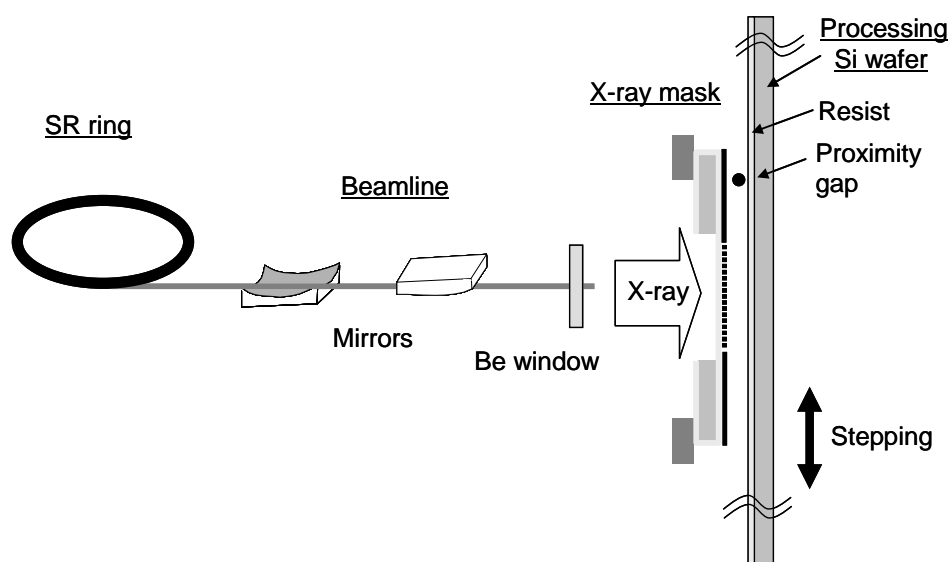


図 1.1 PXL の全体構成.

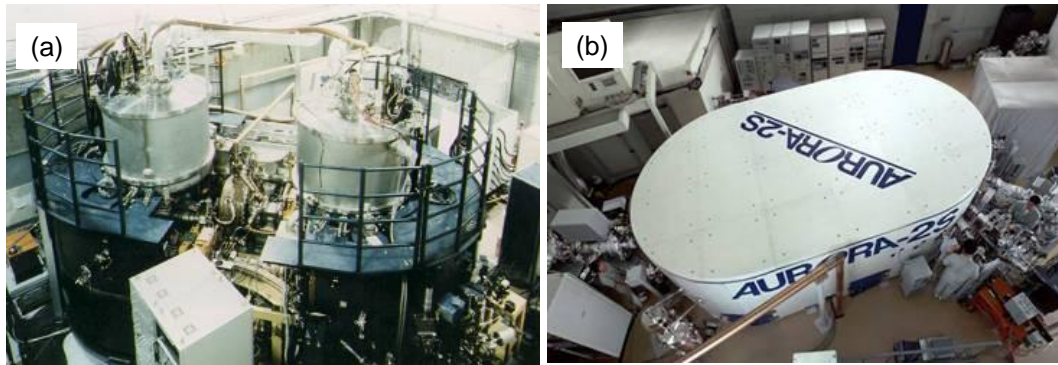


図 1.2 (a) 超電導小型 SR リング (5.8m×3.0m), (b) 常電導小型 SR リング (6.8m×4.0m).

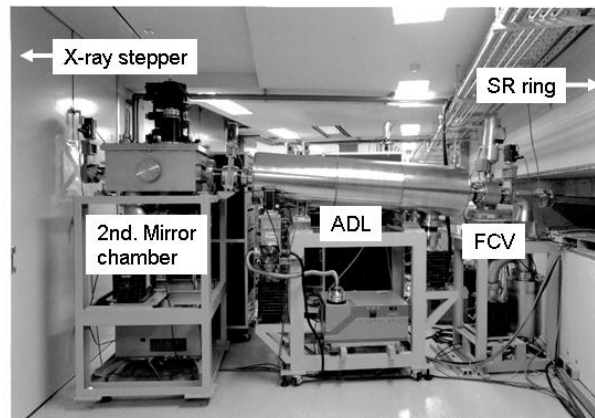


図 1.3 ビームラインの一例. 写真は X 線ステッパ (Karl Suss 社製) 用のビームラインの中央部分. 右(上流側)から, 高速遮断弁 (FCV), 衝撃波遅延管 (ADL), 第 2 ミラーチェンバ. 右側は SR 光源室, 左側は X 線ステッパが設置されたクリーンルーム.

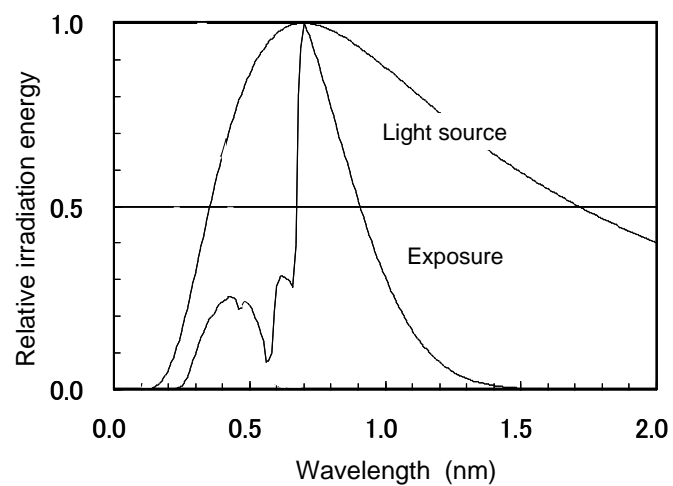


図 1.4 SR 光源から出射される X 線とビームラインを通過後の露光 X 線のスペクトルの比較.

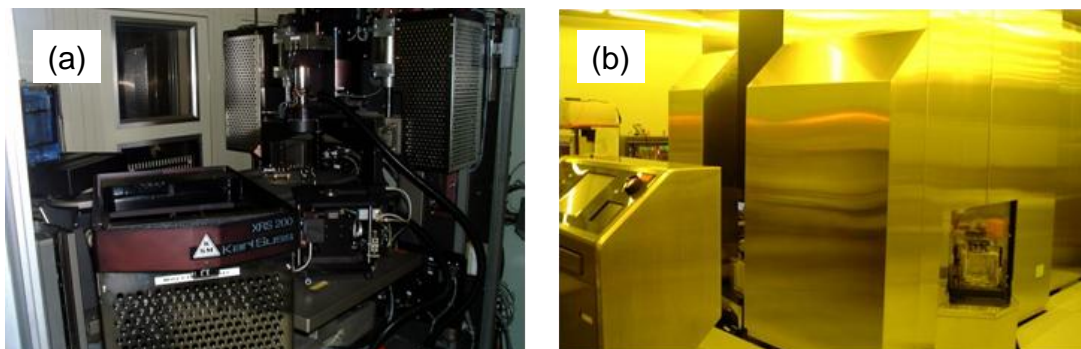


図 1.5 (a) X 線ステッパ (XRS200, Karl Suss 製), (b)量産プロトタイプ X 線ステッパ (XRA, Canon 製).

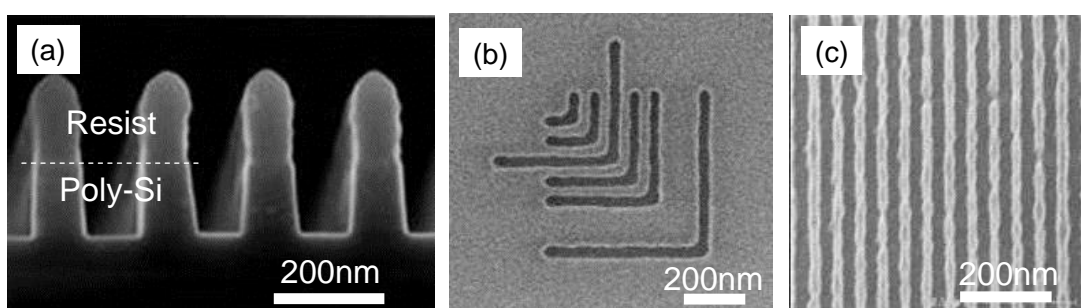


図 1.6 転写パターンの例. (a) は下地の Poly-Si をエッチングした後の断面 SEM 写真 (パターン寸法 100 nm), (b), (c) は, パターン寸法 70 nm および 50 nm のレジストパターンの上面 SEM 写真.

1.1.2 X 線マスクの概要と要求

図 1.7 に X 線マスクの写真を示す [9–11]. X 線マスクの外形形状は露光機 (ステッパ) で定める仕様による. 図 1.8 に典型的な X 線マスクの断面構造を示す. 基本的な構成要素は, X 線を吸収する重金属からなる厚さ $0.3\text{--}0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の吸収体パターン, 厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度の軽元素からなる X 線透過性の薄膜 (メンブレンと称する), メンブレンを展張させるための基板である. 基板としては通常 Si ウエハが用いられ, その上にメンブレンを成膜した後, Si ウエハの中央部裏面をエッチング除去 (バックエッチと称する) することでメンブレンを展張する. また, 機械的強度を補強するため, Si ウエハはガラスやセラミクスからなるサポートプレートに接合される. 吸収体パターンには, X 線マスクをプロセスウエハと位置合わせ (アライメント) するためのアライメントマークが含まれるとともに, 可視光レーザ等のアライメント光に対す

る光透過率を確保するため、メンブレンの片面もしくは両面に反射防止膜 (anti-reflection coating, ARC) を備える。

本研究は 1990 年頃から、250 nm の露光を目標として開始され [12], デバイスの進展とともに目標解像度は微細化し、150 nm, 100 nm を経て、50 nm から 35 nm に至った [13,14]. PXL は等倍露光であり、X 線マスクは転写パターンと同じ寸法のパターンを備えている。例えば、図 1.9 に示すように、30 mm 角のメンブレンに日本列島を含む 3000 km の領域を描くとなると、100 nm パターンは 10 m に相当する。つまり、X 線マスクの解像度は、切手サイズの日本地図の中に住宅や道路がすべて描かれているということに相当する [9]。

転写後のプロセスウエハ上で、レジストパターンの寸法精度はパターン寸法の $\pm 10\%$ 程度、重ね合わせ精度はパターン寸法の $\pm 30\%$ 程度が要求され、これらを複数の誤差要因に振り分けた結果としてマスクに対する要求精度が決定される。例えば、パターン寸法が 100 nm で誤差がランダム成分だけの場合、マスクと転写プロセスで誤差を等分すれば、100 nm の 30% である 30 nm を $\sqrt{2}$ で除した約 20 nm が 2 枚のマスク間の重ね合わせ誤差の許容値となる。単一マスクのパターン位置精度については、さらに $\sqrt{2}$ で除した 15 nm が許容誤差となる。その他、X 線マスクと Si ウエハは 10 μm レベルの狭ギャップを介して X 線露光されることから、マスク全体としての高い形状精度が要求される。さらには、プロセスウエハと X 線マスクのアライメントのため、アライメント光に対する所定値以上の光透過率が求められる。

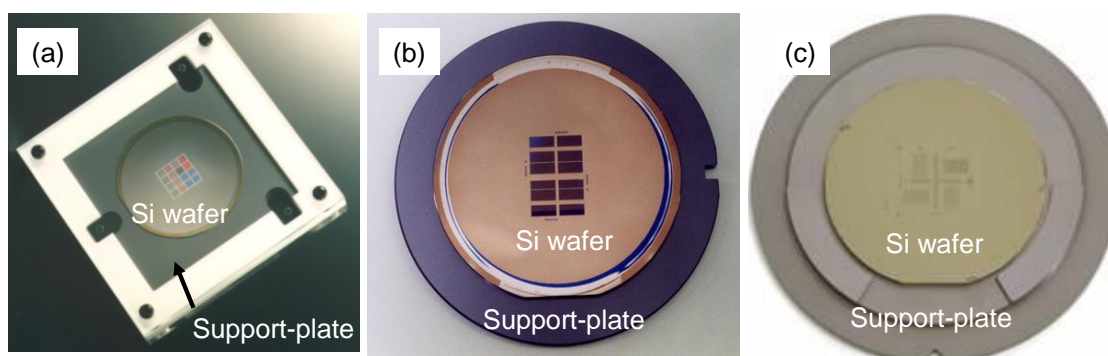


図 1.7 本研究において作製した X 線マスクの写真.

(a) 4 インチ角型マスク (写真の白色部はマスクケース), (b) 4 インチ円型マスク, (c) 5 インチ円型マスク.

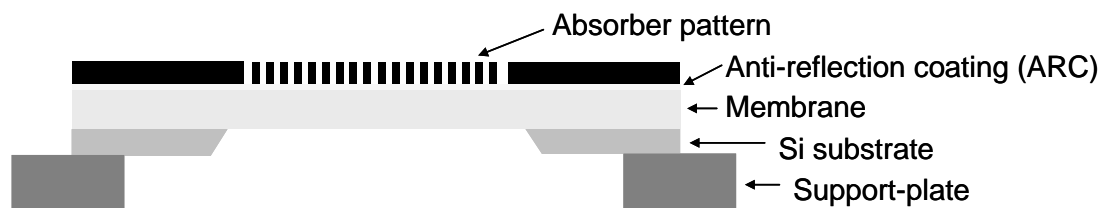


図 1.8 典型的な X 線マスクの構造. メンブレンと吸収体は相対的に厚く描かれている.

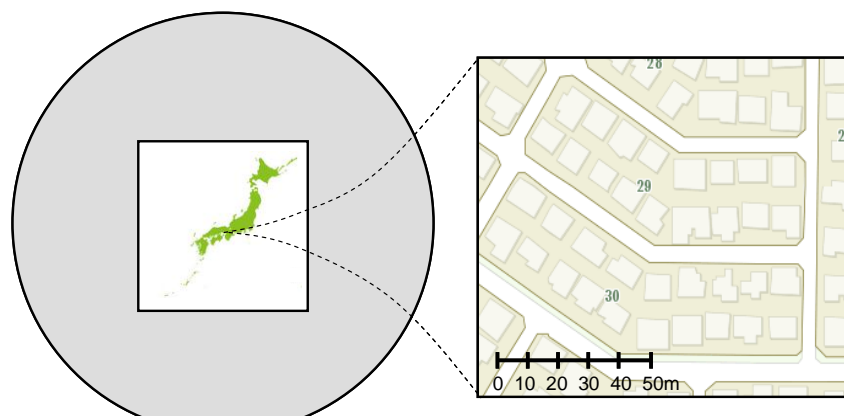


図 1.9 X 線マスクの解像度の説明図. 30 mm 角の領域に 10 m 幅の道路や建物を分離して日本列島を描画することに相当する.

1.1.3 X 線マスクのパターン位置精度に関する課題

表 1.1 に示すように, X 線マスクのパターン位置歪の原因は, 作製工程と使用時に存在するが, マスク精度向上にはそれらすべてを最小化するよう, X 線マスク作製工程 (使用材料の選択, 工程の順序, 各工程でのプロセス条件) の最適化に取り組む必要がある.

まず, 工程順について考える. 最初に Si ウエハにメンブレンが成膜され, 引き続きバックエッチ, 吸収体成膜, 吸収体パターニング, サポートプレートへの接合という 4 つの基本的な工程を経て X 線マスクが完成する. なお, 吸収体パターニング工程は, 電子線 (electron beam, EB) 描画と吸収体エッチングからなる. この 4 工程の順序については, 吸収体成膜がパターニングより先になされること以外は基本的に自由である. 従って X 線マスク工程の種類は, $4!/2 = 12$ 通りとなるが, それぞれに対して解決すべき課題が異なる.

表 1.1 X 線マスクの位置歪の発生時点, 原因, 主な対策.

歪発生時点	歪の原因	主な対策
バックエッチ (パターニング後)	メンブレンの応力ムラ Si 基板の変形	バックエッチを先に行う
パターニング (電子線描画)	描画精度	高精度電子線描画装置の開発 多重描画による高精度描画
	レジスト応力変化	低応力レジストの開発 描画シーケンスの最適化
パターニング (吸収体エッチング)	吸収体応力	*吸収体の低応力化 *メンブレンの高剛性化 *メンブレンの厚膜化
接合 (パターニング後)	Si 基板の変形	接合を先に行う
チャッキング (電子線描画時、位置精度計測時、露光時)	マスクの機械的変形	*高剛性サポートプレートの採用 無歪接合 (一点接合) キネマチックマウント法

*本研究の研究対象

パターニング後にバックエッチや接合を行えば, Si ウエハの変形やメンブレン応力の面内不均一性によって大きなパターン位置歪が生じることは容易に推測される. 従ってバックエッチや接合はパターニングに先立ち行うことが必要である. 本研究と並行して行われた研究において, 電子線描画に先立ちバックエッチを行うプロセスを実現するため, SiC メンブレンが通常の描画条件の 40 倍のドーズ量による熱衝撃に耐えること, メンブレン上での電子線レジストの塗布膜厚均一性も優れていることが検証されている [15]. なお, 厚い Si ウエハを用いることでバックエッチ歪を低減する, あるいは一点接着により接合歪を無くす [16] という方が提案されているが, 厚い Si ウエハの場合はウエハの反り計測に基づき吸収体応力制御を行う場合に応力計測精度が劣化するという問題があり, 一点接着の場合は露光時に機械力による倍率補正ができない等の問題がある.

パターニング (電子線描画) 時の位置歪の原因の第一は, 電子線描画精度そのものである. 高精度の電子線描画装置の開発 [17,18] がその解決策であることは論を待たないが, 同じパターンを重ねて複数回描画することでランダムエラーを低減する多重描画法も有効である [19]. 例えば, 1 回の電子線露光量を 1/4 にして 4 回の重ね描画を行うことでランダム

誤差は半減する. もうひとつの誤差要因は電子線露光によるレジストの応力変化である. 塗布・ベークされた電子線レジストは引っ張り応力を有するが, 例えばポジ型レジストでは, 描画 (電子線の露光) によって低分子化され応力が緩和される. マスクパターンを端から順に描画していくと, レジスト応力の変化によりメンブレンが未描画部の方向に引っ張られ, 半分の面積を描画した時点で最大の位置歪が生じる [20]. この対策として, 描画シーケンスを工夫すること [21]や電子線レジストそのものを低応力化する研究 [22]がなされている.

パターニング (吸収体エッチング) 時の位置歪の原因は吸収体の応力であり, この位置歪を除くには吸収体応力をゼロに制御する必要がある. 吸収体応力の計測法としては, 現状では基板ウエハの反りの変化に基づく [23] 方法が最も高精度であることから, 吸収体成膜はバックエッチより先に行うことが必要となる. 吸収体の応力制御については, 面内の応力分布によって大きな位置歪が発生することが示されており [24], 平均応力だけでなく面内均一性の改善も重要である. また, 吸収体成膜工程のバッチ内, バッチ間の応力均一性も求められる. さらに, ゼロに制御された吸収体応力が, その後のマスク工程, および空気中保管, X 線照射によって変化しないことも必要である.

パターニング歪に影響するもうひとつの因子は, メンブレンの剛性 (ヤング率 \times 厚さ) である. 初期のポリイミド [25] から, B ドープ Si [26] や SiN [27] に, さらには SiC [28] へとメンブレン材料は高剛性化されてきた. さらに, SiC の 2 倍以上のヤング率をもつダイヤモンドメンブレンが実現すれば, パターニング歪は同じ厚さの SiC メンブレンの場合の半分となる. メンブレンの厚さは, X 線透過率つまり露光強度との関係で 2 μm が標準的であるが, 第 8 章で述べる第二世代 PXL (PXL-II) では厚さ 5 μm のダイヤモンドメンブレンを用いることが可能であり, エッチング歪は劇的に小さくなることが期待される.

また, 工程中と使用 (露光) 時のチャッキングによる機械的変形によっても位置歪が発生する. X 線マスク工程において, X 線マスクは電子線描画時とパターン位置精度計測 (検査) 時にチャッキングされる. チャッキングに起因するパターン位置歪を低減するには, サポートプレート材料を高剛性化するとともに, 電子線描画前に接合を行うことが必要である.

X 線マスク工程中の高温プロセスとしては, 吸収体の応力制御のためのアニール, 電子

線レジストベーク, 接合用ベークが考えられるが, 後続工程での変化を避けるため工程順に低温化することが望ましい. 吸収体成膜はレジストベークより先に行われるので, 吸収体応力がレジストベーク時に変化しないよう, 応力制御のための吸収体アニールの温度は, レジストベーク温度より高温であるべきである. 上記の考察に基づき, 図 1.10 に, パターン位置歪を最小化する可能性のある X 線マスク作製工程の一例を示す.

以上, マスク作製工程とパターン位置歪の問題について述べたが, 工程順の選択にかかわらず共通して生じる位置歪は, パターニング時の位置歪, つまり電子線描画誤差と吸収体応力によってエッチング時に生じる位置歪である.

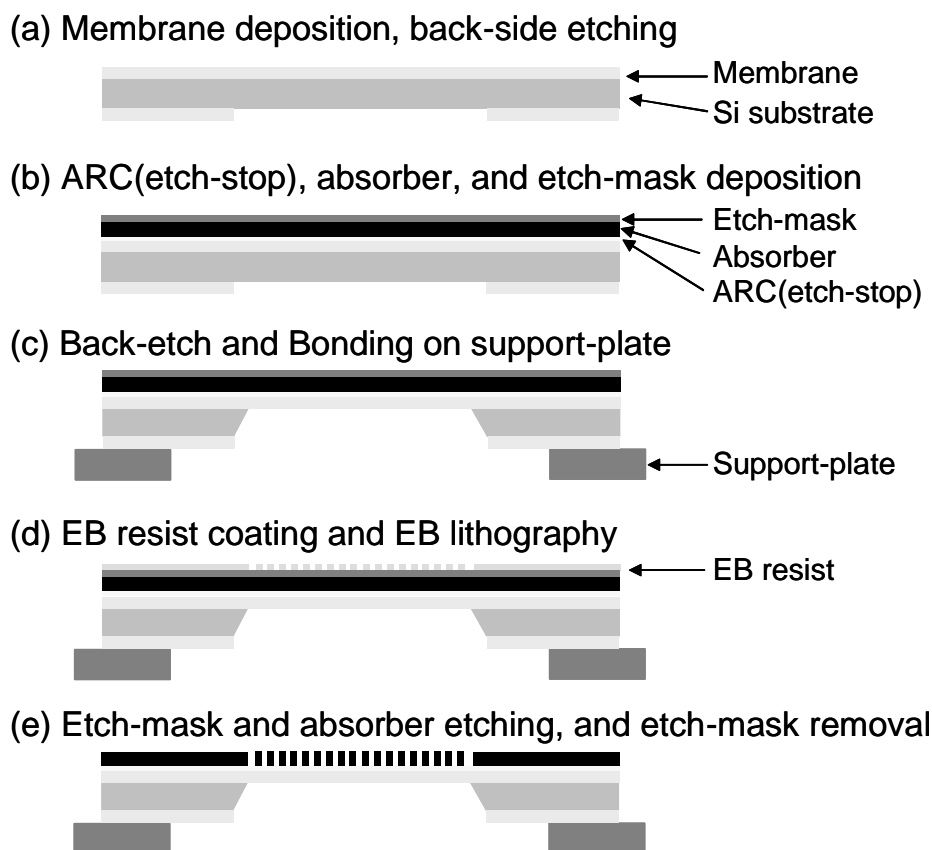


図 1.10 位置歪を最小化する X 線マスク作製工程の一例.
反射防止膜 (ARC) はエッチストップ膜を兼ねる.

図 1.11 に、吸収体応力によって吸収体エッチング時に生じるパターン位置歪に関する一次元モデルを示す。メンブレン上に成膜された吸収体の半分をエッチングにより除去した場合にメンブレン中心 (P 点) で発生するパターン位置歪は、次のように表される。

$$\Delta x = \frac{\sigma_a t_a}{4E_m t_m + 2E_a t_a} L, \quad (1.1)$$

ここで、 σ , t , E は、それぞれ吸収体の膜応力、厚さ、ヤング率であり、添字 m はメンブレンを、 a は吸収体を表す。 L はメンブレン/吸収体積層膜の長さである。 $E_m = E_a = 400 \text{ GPa}$, $t_m = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $t_a = 0.5 \text{ }\mu\text{m}$, $\sigma_a = 10 \text{ MPa}$, $L = 30 \text{ mm}$ とすると、中央で発生する位置歪 Δx は、 41.6 nm となる。位置歪が最大となる極端な例ではあるが、1.1.2 項で示した 15 nm という値と比較して、低応力吸収体と高剛性メンブレンの必要性が理解される。

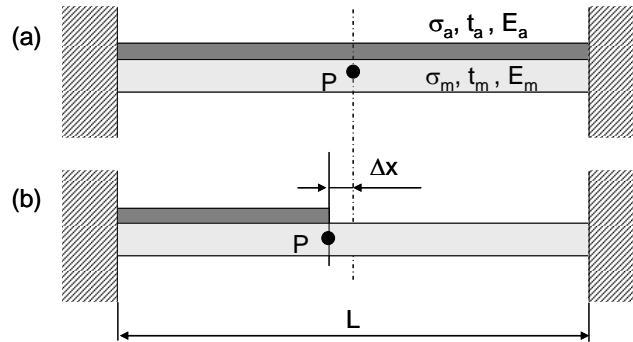


図 1.11 吸収体エッチング歪に関する一次元モデル。

1.1.4 吸収体材料に関する課題

X線吸収体はX線マスクの主要な構成要素であり、その特性はマスク精度に大きな影響を及ぼす。上述のように、吸収体応力は吸収体エッチング時の位置歪の原因となるので、低くて安定な応力を有する吸収体膜が求められる。また、エッチングパターンのエッジ粗さは吸収体の結晶構造に依存する。その他、吸収体の表面粗さはその上に成膜された電子線レジストの膜厚均一性を通してエッチングパターンの寸法精度に影響する。さらには、吸収体材料に適したエッチマスクやエッチストップの材料選択も必要である。

表1.2に、本研究を開始した時点の吸収体の開発状況、特に応力制御と安定性評価を示す（本研究が対象とする吸収体材料も表中網掛部に併記した）。タングステン（W）[29–33]、タングステン化合物[34–36]、タンタル（Ta）[37–39]が吸収体材料として選択されている。これらの研究においては、応力計測そのものの再現性が、要求される応力レベルと同程度であり、結果として応力制御も不十分であった。実用レベルのパターン寸法・位置精度を持つX線マスクを実現するには、応力制御を含めた総合的な吸収体材料・プロセスの開発が必要である。なお、本研究でアモルファスWTiNが応力安定性に優れた材料であることが実証された後、Ta系の吸収体についてもTa₄BやTaReGeなどアモルファス化合物材料の開発が行われた[40–42]。

表 1.2 X 線吸収体の開発状況。

Material	Deposition	Stress control	Film stress (MPa)				Ref. No.
			Reproducibility	Stability			
				In air	x-ray	Heat.	
W	rf-sputter		<5		stable	stable	29
W	dc-sputter	Implantation, Ar ⁺ , Kr ⁺	5	<5		10	30
W	rf-sputter		50	stable		stable	31
W	CVD	Implantation, Ar ⁺	<10	stable			32
W	rf-sputter	RTA, N ₂ /H ₂	<20				33
W ₃ O	rf-sputter, Ar/O ₂	Anneal, O ₂	<10	<5	<5	<5	34
WNx	rf-sputter	Implantation, N ⁺	50				35
WNx	rf-sputter	Anneal, N ₂		stable	stable*		36
WTiN	dc-sputter, Ar/N ₂	Anneal, N ₂	<3	<1	<1		This work
Ta	rf-sputter					stable	37
Ta	rf-sputter	Anneal, O ₂					38
Ta	sputter	Implantation, Ar ⁺				<15	39

* Irradiation of e-beam instead of x-ray

本研究では、数 MPa レベルの低応力化と応力安定性を目標とするが、これはメンブレン上に高位置精度パターンを形成するというX線マスクの特殊性によるものであり、例えば、下地基板との界面にナノ構造柔軟層を形成することによりスパッタ膜の応力を低減するという一連の研究において達成されたタングステン膜の応力は、50-100 MPa である[43,44]。

1.2 本論文の目的と構成

本論文は、X 線マスクの高精度化、特にパターン位置精度とマスク形状精度の改善に関する研究の成果をまとめたものであり、9 章から構成される。表 1.3 に論文の構成をまとめた。

表 1.3 本論文の構成。

章	内容
第 1 章	序論
第 2 章	課 題 応力制御性・安定性と微細加工性に優れた吸収体材料の開発 解決法 アモルファス WTiN 吸収体の成膜技術と応力制御法の開発 アモルファス WTiN 吸収体の応力安定性の評価 アモルファス WTiN 吸収体微細加工技術の開発
第 3 章	課 題 吸収体応力の面内分布によって生じる吸収体エッチング歪の抑制 解決法 スパッタ成膜におけるターゲット-マスク基板間の位置関係の最適化や、温度分布アニール法による面内応力均一性の改善
第 4 章	課 題 吸収体エッチングにより表出するパターン側壁の応力による位置歪の抑制 解決法 歪強調マスクによる歪量の明確化とマスク形状の最適化による歪低減
第 5 章	課 題 応力制御後のバックエッチ、接合工程による吸収体応力の変化の抑制と補償 解決法 マスクブランク工程中の機械的変形の理論解析による応力補償量の明確化
第 6 章	課 題 応力制御後のマスク洗浄による吸収体応力の変化の抑制 解決法 吸収体応力変化の原因解明と応力変化を生じない新しい洗浄法の開発
第 7 章	課 題 高剛性膜による吸収体エッチング歪の抑制、および高剛性サポートプレートによるチャッキング歪の抑制 解決法 (1) ダイヤモンド膜の実用化開発 (2) SiC セラミクス製のサポートプレートの実用化開発
第 8 章	課 題 高剛性膜と WTiN 吸収体を用いた X 線マスクの評価 解決法 (1) SiC 膜を用いた 1Gbit-DRAM 用 X 線マスク、64Mbit-DRAM の試作と評価 (2) ダイヤモンド膜を用いた PXL-II 用 X 線マスクの試作と評価
第 9 章	結論

第 2 章では、応力安定性と微細加工性を備えた WTiN (Ti: 数%) アモルファス吸収体膜の成膜法、微細加工性、応力の制御性と安定性、および周辺材料の開発について述べる。

(1) WTiN 吸収体のアモルファス構造化に関する研究

WTiN 吸収体のスパッタ成膜に関し、成膜条件と膜特性の関係を実験的に詳細に調べ、

表面が平滑でアモルファス構造を有する WTiN 吸収体の成膜条件を明らかにする。

(2) WTiN 吸収体の応力制御性と安定性に関する研究

アニールによる応力制御性、ステップアニール法 (step-annealing method) による応力制御精度の改善、公転スパッタ成膜によるバッチ内均一性の改善、および低応力化された WTiN の空気中や X 線照射に対する応力安定性について調べた結果について述べる。

(3) WTiN 吸収体の微細加工性に関する研究

電子サイクロトロン共鳴 (electron cyclotron resonance, ECR) プラズマによる、WTiN 吸収体の高選択比・高異方性エッチング技術の開発について述べる。

(4) 周辺材料の研究

WTiN 吸収体のエッチストップとしてインジウム錫酸化物 (Indium Tin Oxide, ITO) を採用し、エッチング特性、反射防止膜としての評価を行った結果について述べる。

第 3 章では、スパッタ成膜時の基板とターゲットの位置関係の最適化や温度分布アニール (space-variant annealing, SVA) 法による応力の面内均一性の改善について述べる。

第 2 章と第 3 章は、WTiN 吸収体の基本特性や低応力化技術に関するものであるが、続く 3 つの章 (第 4 章、第 5 章、第 6 章) では、後続工程における吸収体応力変化を明らかにするとともに、応力変化によるパターン位置歪を抑制、補償する技術について述べる。

第 4 章では、吸収体のエッチング時に新たに露出するパターン側壁の応力によるパターン位置歪について定量的に評価した結果、および位置歪を抑制する方策について述べる。

第 5 章では、マスクブランク作製工程 (図 1.10 の (a)~(c) の工程) で生じる吸収体応力変化について検討を行う。メンブレン応力とマスク幾何形状に対するマスクブランク変形を円板の軸対称曲げの理論から解析的に導き、その結果として生じる吸収体応力変化 (成膜後の応力制御時に予め補償すべき値) を明確化する。

第 6 章では、X 線マスク洗浄時の WTiN 吸収体の応力変化の原因を調べ、応力変化を抑制するため開発した X 線マスクの電気化学的表面洗浄方法について述べる。

第7章では、X線マスクの位置精度改善に向けた2つの新材料の適用について述べる。

(1) ダイヤモンドメンブレンに関する研究

従来のメンブレン材料であるSiN、SiCに比べ剛性の高い材料としてダイヤモンドに着目し、その成膜およびX線マスクへの適用に関する研究を行った結果について述べる。

(2) 高剛性サポートプレートに関する研究

チャッキングによる変形の抑制に向けたSiCセラミクス製のサポートリングの開発、およびSiCセラミクスとSiウエハを無歪で接合する新しい接合方法の開発結果について述べる。

第8章では、SiCおよびダイヤモンドからなる高剛性メンブレンとWTiN吸収体を組み合わせて試作したX線マスクの評価結果について述べる。

(1) SiCメンブレンとWTiN吸収体を用いたX線マスクの試作と評価

SiCメンブレンとWTiN吸収体を用いて1Gbit-DRAM試作用X線マスク、および64Mbit-DRAM用X線マスクを試作し、寸法精度と重ね合わせ精度を評価した結果について述べる。

(2) ダイヤモンドメンブレンとWTiN吸収体を用いたPXL-II用マスクの試作と評価

さらなる解像度向上の要求にこたえるため、第二世代X線転写(PXL-II)技術が考案されたが、その実現にはX線マスクメンブレンのダイヤモンド化が必須である。ここでは、ダイヤモンドメンブレンを用い、WTiN吸収体からなる30 nm級の微細パターンを備えたPXL-II用X線マスクの試作を行った結果について述べる。

第9章では、本研究により得られた結果をまとめ、結論を述べる。

引用文献

- [1] D. Spears and H. I. Smith, “High-resolution pattern replication using soft x-rays,” *Electron. Lett.*, Vol. 8, pp. 102-104, 1972.
- [2] E. W. Becker, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer, H. Betz, A. Heuberger, S. Pongratz, W. Glashauser, H. J. Michel, and R. Siemens, “Production of Separation-Nozzle Systems for Uranium Enrichment by a Combination of X-Ray Lithography and Galvanoplastics,” *Naturwissenschaften*, Vol. 69, pp. 520-523, 1982.
- [3] T. Nakanishi, K. Ikegami, I. Kodera, A. Maruyama, T. Matsuda, M. Morita, T. Nakagawa, S. Nakamura, S. Nakata, N. Ohishi, S. Okuda, K. Shimohata, T. Takeuchi, H. Tanaka, C. Tsukishima, S. Yamamoto, S. Yokoyama, and T. Yamada, “Construction and beam experiment of a compact storage ring at MELCO,” *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 66, pp. 1968-1970, 1995.
- [4] T. Hori and T. Takayama, “Status of AURORA-2S and Its Facility for X-ray Lithography,” *Proc. EPAC 2000*, Vienna, Austria, pp. 628-630, 2000.
- [5] H. Shimano, T. Hifumi, and Y. Ozaki, “Design Optimization of Synchrotron Radiation Lithography Beamline for a Compact Storage Ring,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 31, pp. 4185-4188, 1992.
- [6] 丸本健二, “シンクロトロン放射光によるナノ加工 (Nano-fabrication using synchrotron radiation), ” 月刊 MATERIALSTAGE, Vol. 1, No. 11, pp. 24-27, 2002.
- [7] E. Cullmann and K. Cooper, “Experimental results with a scanning stepper for

- synchrotron-based x-ray lithography,” J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 6, pp. 2132-2134, 1988.
- [8] M. Suita, S. Mitsui, H. Sumitani, H. Aoyama, T. Taguchi, and Y. Matsui, “Evaluation of a new X-ray stepper XRA,” Microelectron. Eng., Vol. 57-58, pp. 17-21, 2001.
- [9] 矢部秀樹, 丸本健二, 北村佳恵子, 松井安次, 山下博明, 吉川博道, 西山昭雄, 菊池則文, “ダイヤモンド薄膜を用いた SR リソグラフィ用 X 線マスク”, NEW DIAMOND, No.44, pp. 24-25, 1997.
- [10] Hiroaki Sumitani, Muneyoshi Suita, Takashi Hifumi, Hiroshi Watanabe, Hideki Yabe, Kenji Itoga, Sunao Aya, Kenji Marumoto, Yasuji Matsui, “Overlay performance of SR lithography in 64MDRAM layers,” Microelectron. Eng., Vol. 53, pp. 587-590, 2000.
- [11] Kenji Marumoto, Hideki Yabe, Sunao Aya, Koji Kise, Shigeto Ami, Kei Sasaki, Hiroshi Watanabe, Kenji Itoga, and Hiroaki Sumitani, “Fabrication of high resolution x-ray masks using diamond membrane for second generation x-ray lithography,” J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 21, pp. 207-213, 2003.
- [12] 幸丸正樹, 丸本健二, 尾崎禎彦, 島野裕樹, 中西哲也, 吉岡信行, “X線リソグラフィ一技術,” 三菱電機技報, Vol. 68, pp. 296-300, 1994.
- [13] T. Kitayama, K. Itoga, Y. Watanabe, and S. Uzawa, "Proposal for a 50 nm proximity x-ray lithography system and extension to 35 nm by resist material selection," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 18, pp. 2950-2954, 2000.
- [14] Hiroshi Watanabe, Kenji Marumoto, Hiroaki Sumitani, Hideki Yabe, Koji Kise, Kenji Itoga, and Sunao Aya, “50 nm Pattern Printing by Narrowband Proximity X-ray Lithography,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, pp. 7550-7555, 2002.

- [15] Koji Kise, Sunao Aya, Hideki Yabe, Kenji Marumoto, Takashi Hifumi, and Yasuji Matsui, "Electron Beam Writing Techniques for Fabricating Highly Accurate X-Ray Masks," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, pp. 6738-6742, 1995.
- [16] Masatoshi Oda, Takashi Ohkubo, and Hideo Yoshihara, "One-point wafer bonding for highly accurate x-ray masks," *Proc. SPIE*, Vol. 2512, pp. 152-159, 1995.
- [17] Koji Kise, Sunao Aya, Hideki Yabe, Kaeko Kitamura, and Kenji Marumoto, "An Evaluation of High Acceleration Voltage Electron Beam Writing on X-Ray Masks," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 37, pp. 2445-2450, 1998.
- [18] Kenichi Saito, Junichi Kato, Akira Shimizu, Hirofumi Morita, Tadahito Matsuda, and Yoshinori Nakayama, "Electron optical system for the x-ray mask writer EB-X3," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 17, 2912-2916, 1999.
- [19] Sunao Aya, Kenji Marumoto, Hideki Yabe, Yasuji Matsui, "Improvement of Pattern Position Accuracies by Multiple Electron Beam Writing for X-Ray Mask Fabrication," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32, pp. L1707-1710, 1993.
- [20] Shinji Tsuboi, Yoshio Yamashita, Tadashi Matsuo, Tsuneaki Ohta, Tsutomu Shoki, Takuya Yoshihara, Takao Taguchi, Soichiro Mitsui, Shuichi Noda, Kazuo Suzuki, Hiroshi Hoga, Yoh-ichi Yamaguchi, and Katsumi Suzuki, "X-Ray Mask Distortion Induced in Back-Etching Preceding Subtractive Fabrication: Resist and Absorber Stress Effect," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, pp. 2845-2850, 1996.
- [21] Koji Kise, Sunao Aya, Hideki Yabe, Shigeto Ami, Kenji Marumoto, Shin-ichi Satoh, and Hiroshi Watanabe, "Electron Beam Writing Methods of X-Ray Masks for Eliminating Thermal Image Placement Errors," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 19, pp. 1728-1733, 2001.

- [22] 笹原敦子, 熊田輝彦, 吉瀬幸司, 炭谷博昭, “X 線マスク用 EB レジストの低応力化,” 応用物理学関係連合講演会講演予稿集 46 (2), p. 755, 1999.
- [23] G. G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis," Proc. R. Soc. London. Ser. A, Vol. 82, pp. 172-175, 1909.
- [24] D. J. Resnick, K. D. Cummings, J. Baker, R. B. Gregory, N. D. Theodore, J. A. Chan, W. A. Johnson, C. J. Mogab, M. A. Nicolet, and J. S. Reid, J. S., “Method for fabricating a low stress x-ray mask using annealable amorphous refractory compounds”, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 13, pp. 3103-3108, 1995.
- [25] D. C. Flanders and Henry I. Smith, “Polyimide membrane x-ray lithography masks - Fabrication and distortion measurements,” J. Vac. Sci. Technol., Vol. 15, pp. 995-997, 1978.
- [26] C. E. Uzoh, J. R. Maldonado, S. S. Dana, R. Acosta, I. Babich, and O. Vladimirsky, “Mechanical characterization of membranes for x-ray lithography masks,” J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 6, pp. 2178-2183, 1988.
- [27] K. Suzuki, J. Matsui, and T. Torikai, “SiN membrane masks for x-ray lithography,” J. Vac. Sci. Technol., Vol. 20, pp. 191-194, 1982.
- [28] Yoh-Ichi Yamaguchi, Norimichi Annaka, Tsutomu Shoki, Isao Amemiya, Hiroyuki Nagasawa, Hiroyuki Kosuga, and Osamu Nagarekawa, “Properties of SiC Film As X-Ray Mask Membrane,” MRS Proc., Vol. 306, pp. 197-210, 1993.
- [29] Y. C. Ku, H. I. Smith, and I. Plotnic, “Low stress tungsten absorber for x-ray mask,” Microelectron. Eng., Vol. 11, pp. 303-308, 1990.
- [30] M. Itoh and M. Hori, “An ultra-low stress tungsten absorber for x-ray masks,” J. Vac.

- Sci. Technol. B, Vol. 9, pp. 165-168, 1991.
- [31] R. R. Kola, G. K. Celler, J. Frackoviak, C. W. Jurgensen, and E. Trimble, "Stable low-stress tungsten absorber technology for sub-half-micron x-ray mask lithography," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 9, pp. 3301-3305, 1991.
- [32] H. Oizumi, T. Soga, T. Ogawa, M. Saitoh, and K. Mochiji, "X-ray mask technology utilizing an optical stepper," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, pp. 3070-3073, 1991.
- [33] Y. Diawara, H. Lafontaine, M. Chaker, J. C. Kieffer, H. Pepin, R.W. Cochrane, J. F. Currie, A. M. Haghiri-Gosnet, M. F. Ravet, and F. Rousseaux, "Rapid thermal annealing for reducing stress in tungsten x-ray mask absorber," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 11, pp. 296-300, 1993.
- [34] H. Luethje, M. Harms, A. Bruns, and U. Mackens, "Improved tungsten absorber technology for sub-half-micron x-ray lithography," Microelectron. Eng., Vol. 6, pp. 259-264, 1987.
- [35] T. Kanayama, M. Sugawara, and J. Itoh, "Reduction in x-ray mask distortion using amorphous WN_x absorber stress compensated with ion bombardment," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 6, pp. 174-177, 1988.
- [36] T. Inoue, T. Kanayama, and M. Komuro, "Pattern formation in amorphous WN_x by low temperature electron cyclotron resonance etching for fabrication of x-ray mask," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 11, pp. 2943-2946, 1993.
- [37] M. Oda, A. Ozawa, S. Ohki, and H. Yoshihara, "Ta film properties for x-ray mask absorbers," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 29, No. 11, pp. 2616-2619, 1990.
- [38] T. Yoshihara and K. Suzuki, "Variation of internal stress in sputtered Ta films," J. Vac.

- Sci. Technol. B, Vol. 11, pp. 301-303, 1993.
- [39] K. Kondo, M. Nakaishi, M. Yamada, M. Yamabe, and K. Sugishima, "Stress stabilization of tantalum absorbers on x-ray masks," *Microelectron. Eng.*, Vol. 21, pp. 75-78, 1993.
- [40] T. Shoki, R. Ohkubo, T. Sakurai, T. Kawahara, N. Annaka, H. Yabe, and S. Aya, "An Ultralow Stress Ta₄B Absorber for X-Ray Masks," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, pp. 7586-7590, 1997.
- [41] T. Yoshihara, S. Kotsuji, and K. Suzuki, "Sputtered TaX film properties for x-ray mask absorbers," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 14, pp. 4363-4365, 1996.
- [42] Takuya Yoshihara, Setsu Kotsuji, Kiyoshi Fujii, Shinji Tsuboi, and Katsumi Suzuki, "Properties of sputtered TaReGe used as an x-ray mask absorber material," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 16, pp. 3491-3494, 1998.
- [43] Tansel Karabacak, Catalin R. Picu, Jay. J. Senkevich, Gwo-Ching Wang, and Toh-Ming Lu, "Stress reduction in tungsten films using nanostructured compliant layers," *J. Appl. Phys.* Vol. 96, pp. 5740-5746, 2004.
- [44] Tansel Karabacak, Jay. J. Senkevich, Gwo-Ching Wang, and Toh-Ming Lu, "Stress reduction in sputter deposited films using nanostructured compliant layers by high working-gas pressures," *Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 23, pp. 986-990, 2005.

第2章

アモルファスWTiN吸収体の成膜と特性評価

X線マスクのパターン位置精度、パターン寸法精度の改善には、応力制御性、応力安定性、微細加工性、表面平滑性に優れたX線吸収体が必要である。本章では、W-Ti ターゲットを用いた反応性DCスパッタ法によるWTiN吸収体の成膜条件と膜特性の関係を実験的に詳細に調べ、表面が平滑でアモルファス構造を有するWTiN吸収体の成膜条件 [アルゴン (Ar) 動作ガス中の窒素 (N_2) 濃度、および成膜圧力] を探索する。また、1 MPa のレベルの応力計測精度のもと、ステップアニール法による低応力化と、空気中およびX線照射に対する応力安定性を調べる。さらに、WTiN に対して十分大きな選択比をもつ Cr 系材料をエッチマスクとして、ECR プラズマエッチングにより、WTiN 吸収体の微細加工性を検証する。

2.1 序論

2.1.1 背景

第1章で述べたように、高精度X線マスクの実現には優れたX線吸収体材料・プロセスの開発が必要である。X線マスク用吸収体にはX線阻止能の観点から一般に重金属が用いられる。従来は高分子で形成した鋳型パターン間に金 (Au) を電気メッキで埋め込みパターン形成を行うアディティブ法 [1-6] が主流であったが、より微細なパターンを得るため、タングステン (W) [7-12] やタンタル (Ta) [13,14] のドライエッチングによってパターン形成を行うサブトラクティブ法に変わってきた。吸収体はエッチング時の歪を最小化するために低応力である必要があり、この観点からW系、Ta系の吸収体に関し多くの研究がなされてきた (表1.2参照)。Cellerらは、W系の吸収体がメンブレン材料と同等の熱膨張率、高いヤング率、

ドライエッチング性を有することからX線吸収体に適しているとしている [15].

本研究に先立ち, Ti (1–3%) を含むWターゲットを用い, Ar/N₂混合ガスを動作ガスとしてスパッタ成膜した膜の応力が, 広いガス圧力範囲で比較的低応力であることが示されている [16]. この吸収体を用いたX線マスクを用いて, 1Mbit-DRAMパターンのX線露光転写 [17] や表面弾性波 (surface acoustic wave, SAW) デバイスの試作 [18] などが行われた. しかし, この膜は柱状構造をもち密度も不十分 ($= 14 \text{ g/cm}^3$) であった. Thornton and Hoffman は, W 膜は5 mTorr以下の成膜圧力では平滑で繊維状であるが, 20 mTorr 以上では粗い柱状構造をとると報告している [19]. Collot らは, 純Wを用いた場合, 膜厚が80nm以下の場合のみRFスパッタ成膜でアモルファス構造が得られるとしている [20]. さらに, Kanayama らは, 反応性スパッタ成膜とイオン注入法によって厚さ500 nmの低応力アモルファスWN_xを得ている [21]. 本章では, 低応力のアモルファス膜を得ることを目的に, DCスパッタ装置でさまざまな条件でWTiN膜を成膜し, その特性を調べた結果について述べる [22,23].

X線吸収体には微細加工性も求められる. 上述のように, X線マスク作製のためWやTa等重金属のドライエッチング技術がAuメッキ法の代替として研究されてきた. Wのドライエッチングは半導体デバイスの金属層 [24] やX線分光用回折格子作成のためにも研究されてきている [25]. Wエッチングのマスク材料としては, これまでの研究では3層レジスト [1,2], Cr [3], 光レジスト [4], Ni [5], Al₂O₃ [6]が検討されている. 筆者らも, 既にCrマスクを用いた柱状構造のWTiNのエッチングをマグネトロン反応性イオンエッチング (RIE) 装置で実施している [26]. 本章では, 電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマを用いてアモルファスWTiN吸収体の微細加工性の評価を行った結果についても述べる [27].

2.1.2 X線吸収体に対する要求

表2.1に, X線マスク用吸収体に求められる項目を X線マスク精度と関連づけて示す. X線吸収体の高密度化によって, 同一マスクコントラストに対し吸収体パターンのアスペクト比が小さくなる. このことは高精度なエッチングに有利である. また緻密な構造によってエッチング後のパターンエッジ粗さが低減する. 表面が平滑であれば, その上に成膜されるエッチマ

スク層，電子線レジスト層（これらは一般に吸収体に比べ厚さが数分の1程度と薄い）の厚さが均一になることで寸法精度が向上し，パターンエッジ粗さも小さくなり，その結果，吸収体パターンの品質が向上する．さらに吸収体には高異方性のエッチング特性が求められる．以上の吸収体特性はパターン寸法精度の改善に必要な特性である．

一方，パターン位置精度にとって最も重要な吸収体特性は応力である．制御可能な応力範囲で成膜できること，高精度の応力制御が可能であること，そして一旦低応力化された後，その応力が安定であることが求められる．Yoshiharaらは，柱状構造のTa吸収体では結晶粒界への酸素の拡散により大きな応力変化が生じることを報告している [28]．緻密で表面が平滑であるという寸法精度からの要求と，応力が安定であるという位置精度からの要求を両立させるため，アモルファス構造の吸収体の実現が重要であると考えられる．

また，吸収体材料と相性のよい周辺材料として，選択比の高いエッチマスク材料とエッチストップパ材料の探索が必要である．エッチマスクは最後に除去する場合には低応力化の必要はないが，エッチストップパについては，吸収体エッチング後に除去すれば，エッチストップパのパターンがマスク上に残されることになり吸収体同様の応力制御が必要となる．一方，十分に高いエッチング選択性があれば，エッチストップパはメンブレン同様マスク上に均一に存在することになり低応力化の必要はなくなる．適正な厚さのエッチストップパは，アライメント光に対する反射防止膜を兼ねることができる．

表 2.1 X 線マスク用吸収体に求められる特性．

特性	効果	高精度化
高い密度	低アスペクト比	パターン寸法精度
緻密な構造	エッジラフネス低減	
平滑な表面	エッチマスクや電子線レジストの寸法精度改善	
優れたエッチング特性	高精度加工	
応力制御が容易	エッチング時の位置歪低減	パターン位置精度
安定な応力	経時的な位置歪低減	
難エッチング性のストップパ材料	エッチング時の位置歪低減	

2.1.3 応力計測精度の改善

吸収体の低応力化の基礎となるのは高精度応力計測技術である. 図2.1に, 膜の応力により反りが生じた基板を示す. 膜応力は基板の反りの変化からStoneyの式 [29] によって求められる.

$$\frac{1}{R} = \frac{6\sigma t(1-\nu_s)}{E_s t_s^2}, \quad (2.1)$$

ここで, R は基板の変形の局率半径, σ は膜の面内応力 (二次元方向成分の平均), t は膜の厚さ, ν_s , E_s , t_s は基板のポアッソン比, ヤング率, 厚さである.

円板の幾何学的関係から, 基板反りの値 Δz と局率 $1/R$ の関係は基板直径を d_s として次のように表される.

$$\frac{1}{R} = \frac{8\Delta z}{d_s^2}. \quad (2.2)$$

式 (2.1), 式 (2.2) から, 膜応力による反りは次のように表される.

$$\Delta z = \frac{3(1-\nu_s)d_s^2}{4E_s t_s^2} \sigma t. \quad (2.3)$$

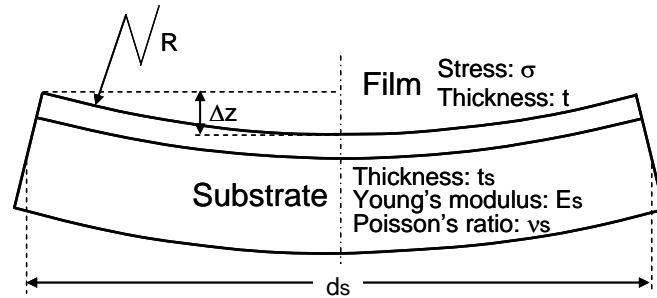


図 2.1 膜応力による基板の反り.

図2.2(a) に, 本章での実験に用いたウエハの反りと膜応力の関係を示す. これによれば, 直径1インチ(計測範囲は直径18 mm), 厚さ0.15 mmのウエハで1 MPaの応力計測分解能を得るには, 0.03 μm の反り計測再現性が必要である. 図 2.2(b) に, Fizeau干渉計を用いた直径1インチ, 厚さ0.15 mmのウエハの反り計測の再現性の一例を示すが, 上記の基準 ($\pm 0.03 \mu\text{m}$) が満たされている. 図2.2 (c) に, 室温変化が反りの計測値に及ぼす影響を調

べた結果を示す．直線の勾配からWTiN/Si構造の熱応力係数が次のように求められる．

$$\frac{E}{1-\nu}(\beta - \beta_{\text{Si}}) = 0.75 \quad (\text{MPa}/^{\circ}\text{C}) . \quad (2.4)$$

ここで, E , ν , β は, それぞれ WTiN のヤング率, ポアッソン比, 線熱膨張係数, β_{Si} は, Si 基板の線熱膨張係数である．これより, $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内に制御された室温下で注意深く基板の反りを計測することで 1 MPa レベルの応力計測精度が得られることがわかった．

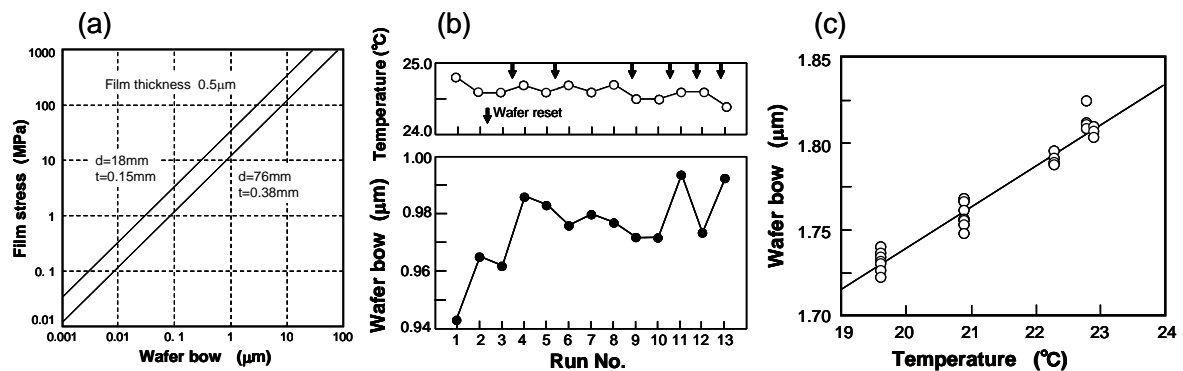


図 2.2 応力計測精度に関する実験結果. (a) 研究に用いた基板の反りと応力の関係, (b) Fizeau 干渉計を用いた基板反り計測の再現性, (c) 基板反り計測結果の温度依存性, (b), (c) の計測に用いた基板は, 直径 1 インチ, 厚さ 0.15 mm, 計測範囲は中央部φ18 mm.

2.2 WTiN 吸収体の成膜と結晶構造の評価

2.2.1 WTiN吸収体の成膜

WTiN膜は, 8インチのターゲット (1wt%Ti-W) と公転ステージを備えたマグネトロンDCスパッタ装置 (SPF-730H, 日電アネルバ製), および6インチのターゲット, 縦型の自公転ステージおよびロードロック機構を備えたマグネトロンDCスパッタ装置 (SPF-500LL, 日電アネルバ製) で, Ar/N₂混合ガスを動作ガスとして成膜した．ターゲット-ステージ間距離は前者で80 mm, 後者で120 mmである．

スパッタ成膜の手順は以下のとおりである．厚さ0.38 mmの3インチSiウエハがスパッタ装置のチャンバにセットされる．SiウエハはArガスを用いたRFスパッタでクリーニングされ, ターゲットの予備スパッタが成膜前に行われる．ベース圧力は 6.7×10^{-4} Pa以下に保たれる．成膜

厚さは約0.3 μm とした。成膜後のアニールは N_2 雰囲気で行った。考慮した成膜条件は、ガス圧力 (0.26–2.7 Pa), 動作ガス中の N_2 濃度 (0–30%), DCパワー (0.6–3.7 W/cm^2), 基板温度 (室温–350°C), アニール温度 (150–390°C), アニール時間 (1–15 h) である。なお, X線照射による応力変化を調べる実験には, 照射可能領域を考慮して直径1インチ, 厚さ0.15 mmのSiウエハを用いた。また, 純Wターゲットを用いた実験や, ロードロックシステムの有無による膜特性の違いについても調べた。

X線マスク工程において吸収体は種々の材料上に成膜される可能性がある。この観点から, 自然酸化膜付Si, フッ酸 (HF) でライトエッチしたSi, 蒸着 SiO_2 , 塗布ガラス (spin-on glass, SOG), CVD- SiO_2 , 石英ガラス, CVD-SiN, CVD-SiC, ポリイミドを下地として成膜したWTiNの特性を調べた。膜応力はSiウエハの反りの変化から求め, 空気中およびSR光照射に対する応力安定性も調べた。膜密度は, 成膜によるSiウエハの質量増加および断面SEMで計測した膜厚から求めた。WTiN膜の微細構造と組成は, 走査型電子顕微鏡 (SEM), 走査型原子間力顕微鏡 (AFM), X線回折 (XD), X線光電子分光 (XPS), 昇温脱離分析 (TDS) により評価した。

2.2.2 WTiN膜の結晶構造, 組成, 密度

(1) 下地が結晶構造に及ぼす影響

表 2.2 に, 圧力 0.672 Pa で種々の材料上に成膜された WTiN 膜の応力と密度を示す。表面が平滑な材料と粗い材料で明確な応力の違いが観察される。一方, 下地材料が密度に及ぼす影響は小さい。図 2.3 に, 自然酸化膜付の Si ウエハおよび CVD-SiC 上に種々の圧力下で成膜された WTiN の断面 SEM 写真を示す。低圧のとき Si ウエハ上では非常に緻密な膜が得られている。一方, CVD-SiC 上では WTiN は柱状構造となり表面粗さは 100 nm 程度であった。これらの結果から WTiN の膜構造は下地材料そのものよりも, 主に下地の表面粗さに依存し, 平滑な基板上では容易に緻密な WTiN 膜が得られると考えられる。以下の実験は自然酸化膜付の Si ウエハを基板として実施した。また, 図 2.4 に, 柱状構造の場合と緻密構造の場合の XRD の結果を示す。柱状構造では, $\beta\text{-W}_2\text{N}$, $\text{W}_{0.62}(\text{N},\text{O})$ の鋭いピ

ークが観察されるのに対し、緻密構造ではブロードなピークが観察されアモルファス構造であることがわかる。

表 2.2 種々の基板上の WTiN の応力と密度。

Substrate	Surface	Stress (MPa)		Density (g/cm ³)
		as deposition	after anneal.	
Silicon (HF etched)	smooth	-1690	-1180	15.4
Silicon with natural oxide		-1440	-970	15.6
CVD-SiN		-1460	-950	15.9
Spin-on-glass (SOG)		-1480	-970	15.6
Polyimide		-1510	-1020	15.9
Quartz	rough	-	-	15.7
CVD-SiC		-420	-270	16.9
Evaporated SiO ₂		-390	-150	16.2

Pressure = 0.672 Pa, N₂ content = 30%, DC power = 2.47W/cm²,
Annealing condition = 250°C×1h.

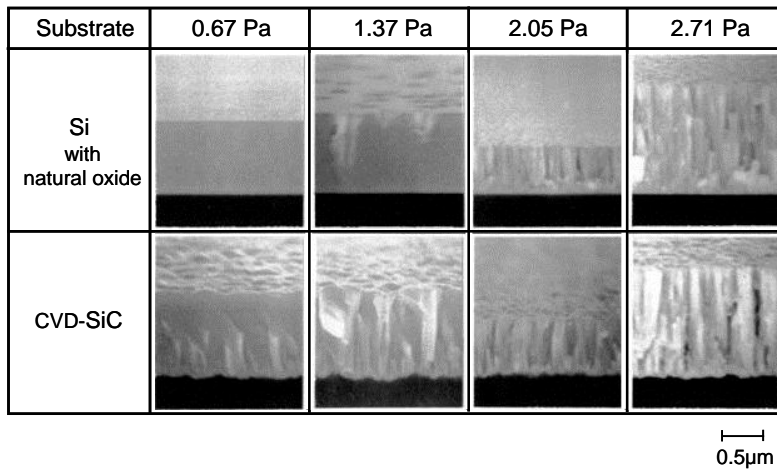


図 2.3 膜構造の下地と成膜圧力依存性。

(N₂ 濃度 = 30%, DC パワー = 2.47 W/cm², アニール条件 = 250°C×1h).

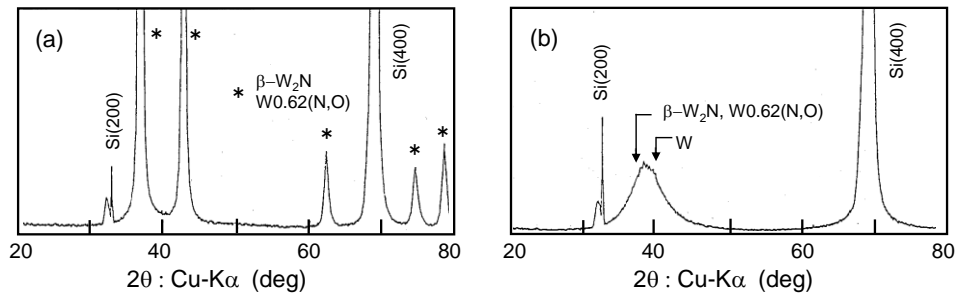


図 2.4 WTiN のX線回折結果. (a) 柱状構造, (b) 緻密構造;

N₂ 濃度, 成膜圧力, DC パワーは, (a) 30%, 2.05 Pa, 2.47 W/cm², (b) 7%, 1.92 Pa, 2.47 W/cm².

(2) スパッタ条件が結晶構造に及ぼす影響

アモルファス化の条件を明らかにするため、自然酸化膜付 Si ウエハ上に種々の成膜条件で WTiN の成膜を行った。図 2.5 に、圧力と N₂ 濃度の組み合わせに対する WTiN 膜の断面 SEM 写真を示す。また、図 2.6 に、成膜条件と膜構造の関係を模式的に示す。アモルファス膜は低ガス圧領域で得られ、N₂ 濃度が 7% のときに最も広い圧力範囲でアモルファス化する。

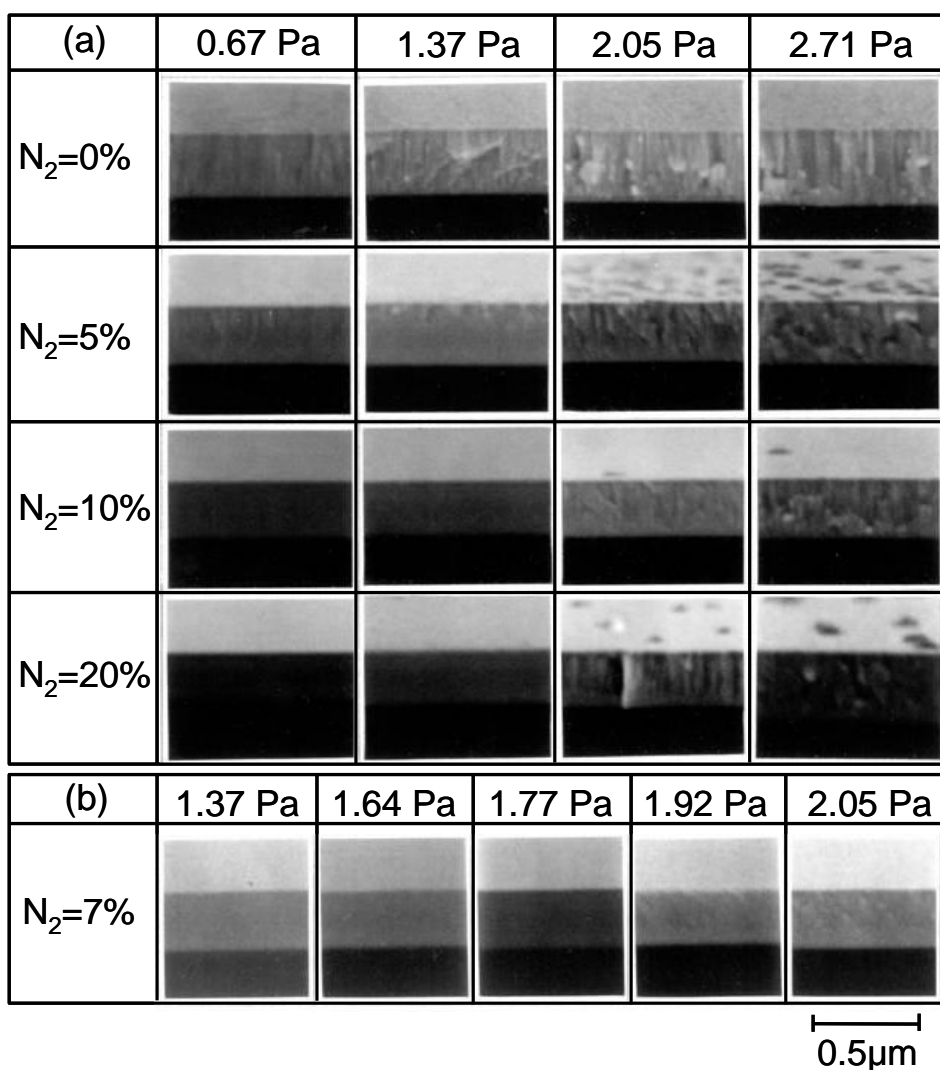


図 2.5 種々の動作ガス条件 (圧力, N₂ 濃度) で成膜下 WTiN の断面 SEM 写真 (2.47 W/cm²).

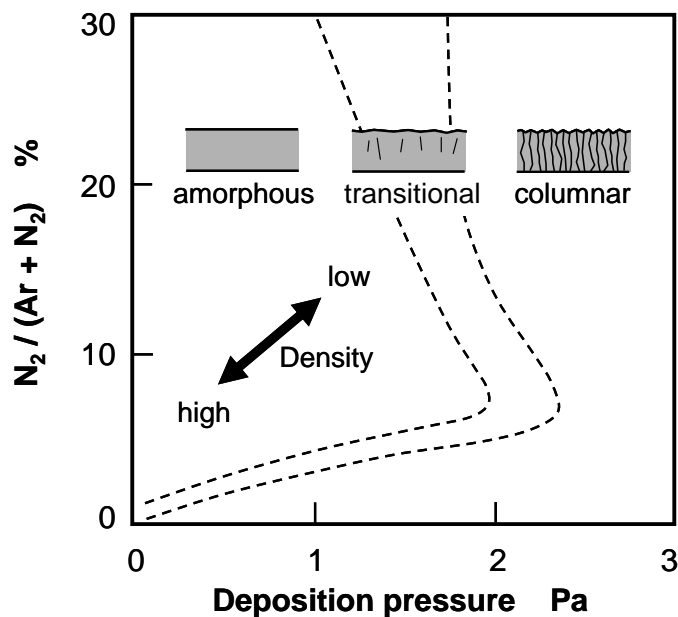


図 2.6 WTiN の成膜条件と結晶構造の関係.

(3) アモルファス WTiN の組成, 密度, 表面粗さ

表2.3に, 1wt%Ti-Wターゲットを用いて成膜したアモルファスWTiN, および W ターゲットを用いて成膜したアモルファスWNのXPSによる膜組成計測結果を示す. (1) はロードロックシステムのない装置によるWTiN, (2) はロードロックシステム付装置によるWTiN, (3) はロードロックシステム付装置によるWNである. 2つのスパッタ装置でNとTiの含有量に違いはなく, それぞれ11% と 2%であった. O含有量はロードロック付のシステムの方が低く, 密度については, 2つのシステムで大きな差はなかった. スパッタ成膜の動作ガスの主成分であるArは, XPS, TDS とともに検出されなかった. 本研究の前に開発されたWTiN吸収体は柱状構造で密度は約14 g/cm³であったが [16], 本表に示すアモルファス構造の膜では, Wの物性値 (19.1 g/cm³) よりは低いものの 16–17 g/cm³ に高密度化された.

図2.7に, WTiN膜の表面をAFMで観察した結果を示す. 表面粗さは約2 nm (Ra) であり, 吸収体厚さ (300–500 nm) と比較して十分に平滑である.

表2.3 アモルファスWTiN膜の特性.

No.	Target	Load lock system	XRD	Surface roughness (nm (Ra))	Composition (mol %)				Density (g/cm ³)
					W	Ti	N	O	
1	1%Ti-W	without	broad	1.9	75.0	1.8	10.5	12.6	16.7
2		with L/L	broad	2.5	83.5	2.2	10.9	3.3	16.3
3	W		broad	1.3	85.3	-	11.6	3.1	16.3

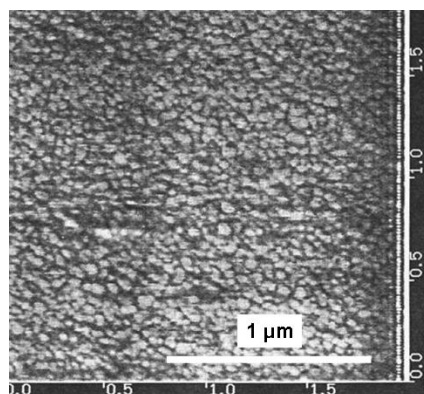


図 2.7 アモルファス WTiN 膜の表面 AFM 像. 表面粗さは 1.9 nm (Ra).

2.3 応力制御性および安定性の評価

2.3.1 応力制御性の評価

スパッタ成膜後の吸収体応力は、成膜時のガス圧力とDC入力に強く依存するが、スパッタ装置の制御性が不十分なため、成膜後の応力再現性はおよそ ± 50 MPaであった [22]. より低応力のWTiN膜を再現性よく得るため段階的な温度でアニールと応力計測を行い、その経過を参考に最終アニール温度を決定する「ステップアニール法」を考案した [23]. 図2.8に、ステップアニールにおける応力変化を示す. 最終アニールの結果、3 MPa 以下という非常に低い応力のWTiN膜が得られた. アニールによってWTiN膜の応力は引っ張り側に変化する. 第6章で後述するように、アニール後のWTiN膜表面には圧縮応力をもった厚さ数nmの酸化層が存在する. 従って、アニール時にこの圧縮応力より大きな引っ張り側への変化が同時に生じていることになるが、この原因としては、スパッタ成膜時に膜中にとりこまれた動作ガスArの脱離やWTiNの結晶構造変化による体積収縮が考えられる. WTiN

膜のアニール温度に対する応力変化率は約1 MPa/°C であり, 通常のアニール温度制御により1 MPaレベルの応力制御が可能である.

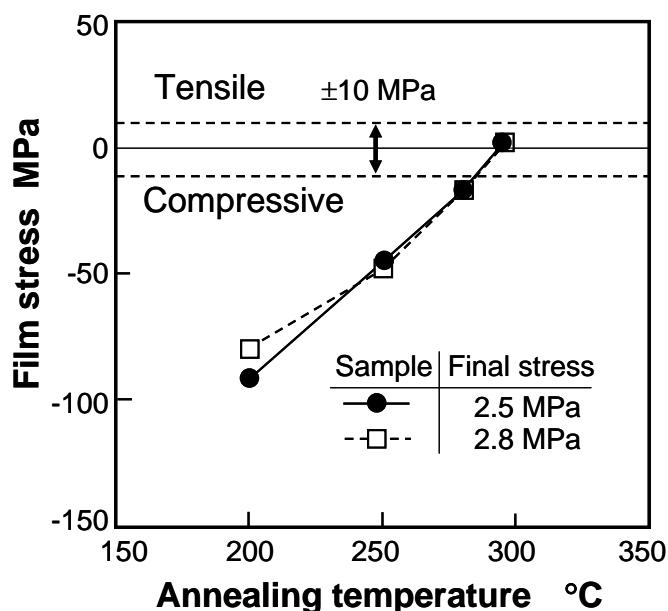


図2.8 ステップアニールによる応力制御.

2.3.2 バッチ内応力均一性の評価

X 線マスク工程では複数枚の基板が同時に処理される可能性が高いが, 基板毎にステップアニールによる応力調整を行うことは負荷が大きく, 少なくとも同一バッチ内の基板は同時にステップアニールしたい. この観点から, 図 2.9 に示す縦型自公転ステージを備えたスパッタ装置を用いて, バッチ内基板間の応力均一性の検討を行った. 研究当初, 基板を公転させているにもかかわらずバッチ内の応力均一性は成膜後で 50 MPa, アニール後でも 25 MPa 程度と大きかった. この原因が自公転ステージのステージ面と公転軸の直角度誤差による基板-ターゲット間の距離のばらつきであることを見出し, 基板-ターゲット間距離の均一度を $120\text{ mm} \pm 0.12\text{ mm}$ ($\pm 0.1\%$) にまで改善した. 図 2.10 に, 改善後の自公転ステージを用いて同時に成膜された 9 枚の Si 基板上の吸収体膜の面内平均応力を示す. 同時にステップアニールを行った後, 最大で 5.5 MPa, 最小で -0.7 MPa という非常に低い応力値とともに, 6.1 MPa (3σ) という優れたマスク間応力均一性が得られた.

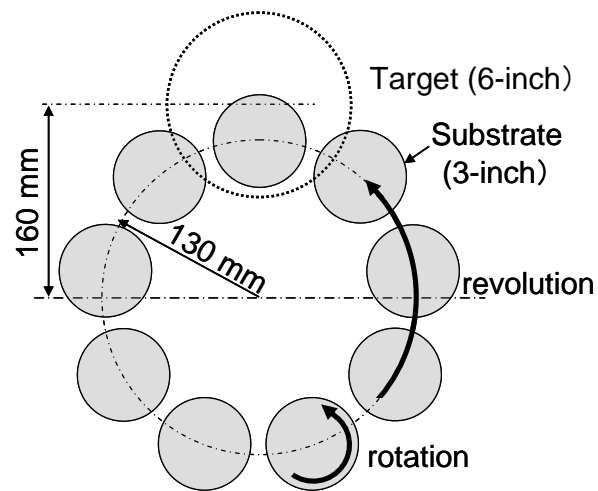


図 2.9 自公転スパッタ装置における基板とターゲットの位置関係. 公転半径は 130 mm, 公転中心とターゲット中心間の距離は 160 mm, ターゲットとステージの軸方向距離は 120 mm.

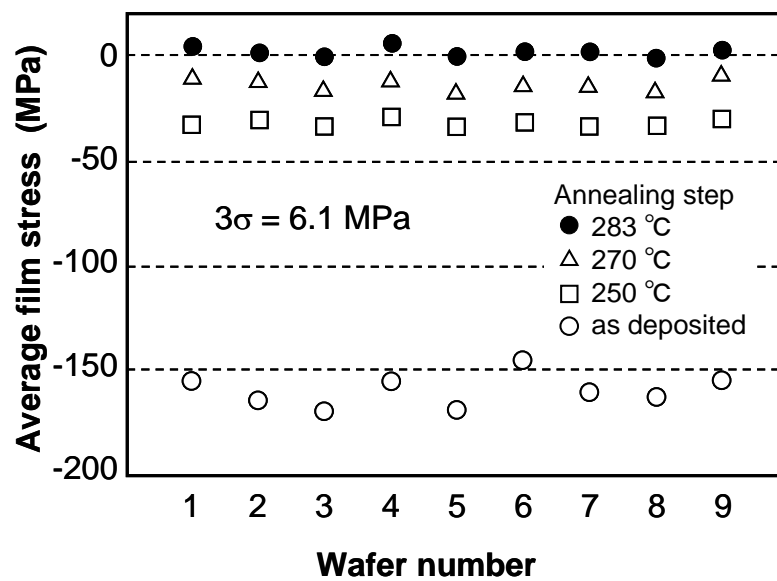


図2.10 ステップアニール後のWTiN吸収体のバッチ内応力均一性.

2.3.3 応力安定性の評価

2.3.1, 2.3.2項において, 成膜後のアニールによってWTiN吸収体を低応力化できることを示したが, 実用化に向け, さらに応力が安定であることが必要である. ステップアニールによって応力制御されたWTiN吸収体の空気中とX線照射に対する応力安定性を調べた. 図

2.11に, WTiNのX線照射試験結果を示す [30]. 最終的な照射量は, X線レジストの感度を 50 mJ/cm^2 としたとき900,000 ショットに相当する. また, 図2.12は, 2つのWTiN膜に対し, 空气中長期保管による応力変化を調べた結果である. 一方のWTiN膜は2回のX線照射を経ている. これらの実験結果により, WTiNの長期空气中保管やX線照射に対する応力安定性が, 従来の研究 (表1.2参照) に比べはるかに精密な1 MPaというレベルで実証された. WTiNの優れた応力安定性は, 窒化および緻密なアモルファス構造化による酸化抑制の効果であると考えられる.

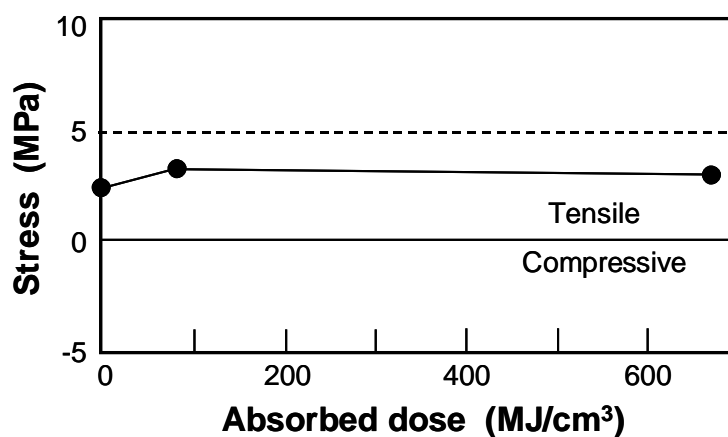


図2.11 X線照射によるWTiN応力の変化.

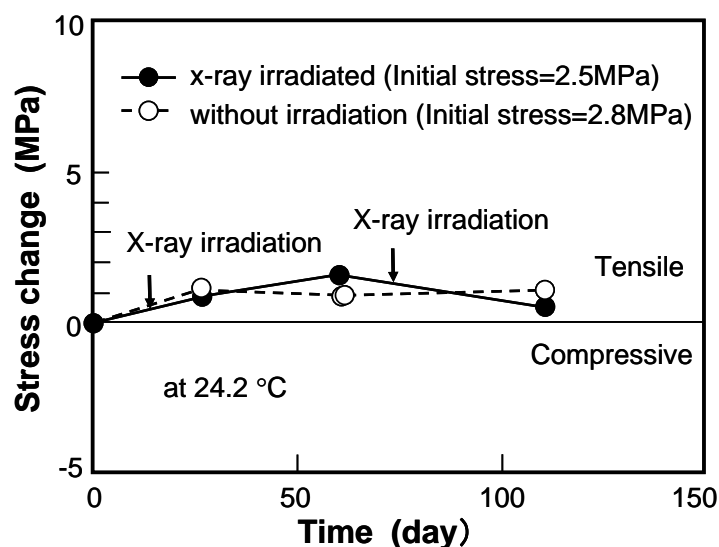


図2.12 空气中長期保管によるWTiN膜の応力変化. ●の基板は2度X線照射された.

2.4 WTiN 吸収体の微細加工特性

2.4.1 エッチング方法

図2.13に、本研究で用いたECRエッチング装置の概略を示す。マイクロ波 (2.45 GHz) が上部の導波管を通じてチャンバに導入され、RFパワー (13.56 MHz) が試料ステージに印加される。ステージ冷却によりWエッチングの異方性が改善されることが知られているが [31], 本装置もステージを -50°C まで冷却可能であり、熱抵抗低減のためウエハーステージ間に0.5–1 TorrのHeを流す。図2.14に、WTiNエッチングサンプルの層構造を示す。ITOまたはCrがエッチストップ層として成膜され、平滑化のため薄いSOG層を形成した後、厚さ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のアモルファスWTiNをAr/N₂ガスを用いたDCスパッタで成膜する。さらに、Cr薄膜 (15–40 nm) をWTiNと同じスパッタ装置で成膜する。最後に、電子線リソグラフィによりレジストパターンを形成する。レジストパターンをマスクとしてCl₂/O₂プラズマによりCr層をエッチングし、さらにCrパターンをマスクとしてフッ素系のガス (SF₆/CHF₃/He) を用いてWTiNをエッチングする。両エッチングは同じECR装置によった。Crエッチストップ層はWTiNエッチング後、同装置により除去したが、ITOは反射防止膜 (ARC) としてそのまま残した。エッチング速度、選択比は厚さ計測から求め、異方性評価は断面SEM観察によった。

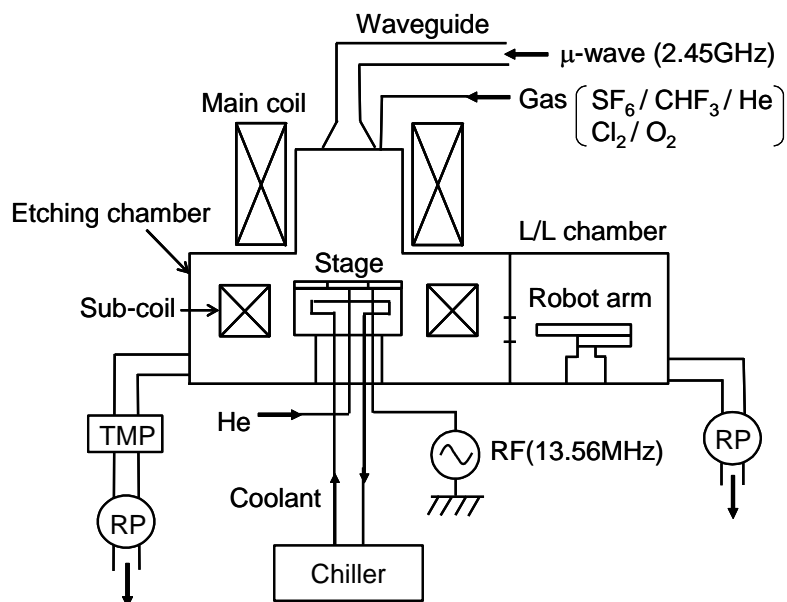


図 2.13 ECR エッチング装置.

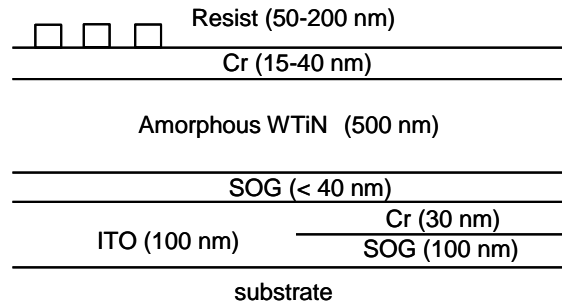


図2.14 WTiNエッチングサンプルの構造.

2.4.2 エッチング実験結果

図2.15に, CHF_3 の濃度を変化させた場合のWTiN, Cr, ITOのエッチング速度, および WTiNとCr, ITOとのエッチング選択比を示す. WTiNの対Cr, 対ITO選択比は50–150と大きい. また, 図2.16に, パターン寸法とエッチング速度の関係 (マイクロローディング効果) を示す. 100 nmのラインアンドスペース (Lines and Spaces, L&S) パターンの広いパターンに対するエッチング速度の比は, RFパワー0.34, 0.65 W/cm^2 の場合, それぞれ88%, 93%である. マイクロローディング効果が小さいのでオーバーエッチ時間を短くできることや, WTiNのITOに対する選択比が大きいことから, ARCとしてのITOの膜厚は吸収体エッチング時にほとんど変化せず, アライメント光に対する安定した透過率を得ることが可能となった. 種々のエッチング条件を変化させた実験を広範に行い, 得られた好適条件の例を表2.4に示す.

表2.4 好適なWTiNエッチング条件.

	rf = 0.34 W/cm ²		rf = 0.65 W/cm ²	
	Etch rate (nm/min)	Selectivity	Etch rate (nm/min)	Selectivity
WTiN	27.2	-	45.5	-
Cr	0.27	102	0.83	55
ITO	0.18	152	0.67	68
Micro-loading Effect (0.1 μm-pattern)	88%		93%	
Other conditions	Pressure = 0.16 Pa, SF ₆ /CHF ₃ /He = 1/7/7, μ-wave = 200 W, Stage temperature = −50°C.			

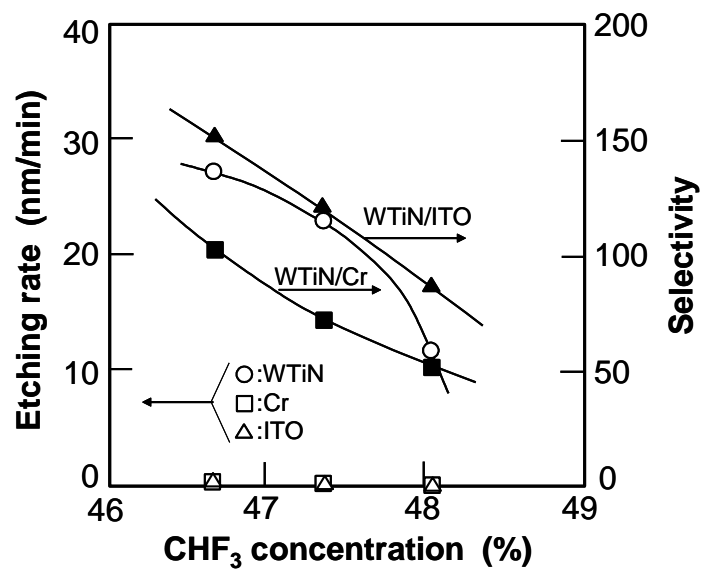


図2.15 WTiN, Cr, ITOのエッチング速度と選択比.

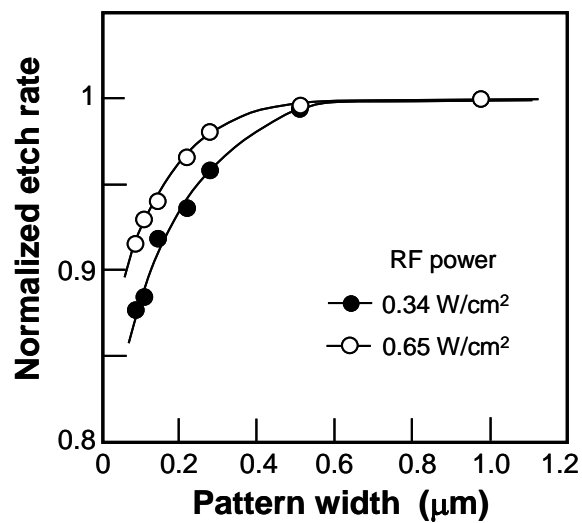


図2.16 WTiNエッチングのマイクロローディング効果.

2.4.3 微細パターン形成

2.4.2項で得られたエッチング条件によりWTiN吸収体パターンの形成を行った. 図2.17に, 典型的なWTiN吸収体パターンのSEM写真を示す. (a) と (b) は, それぞれ60 nm L&Sパターンの上面と断面, (c) と (d) は, 1Gbit-DRAMのパターンである. これらの結果から本

研究で得られたアモルファスWTiN吸収体が平滑な表面を有し、100 nm以下のパターン形成にも適用可能であることがわかる。さらに、アスペクト比8以上のWTiNパターンに対し、パターン剥れやパターン倒れの問題は発生しなかった。

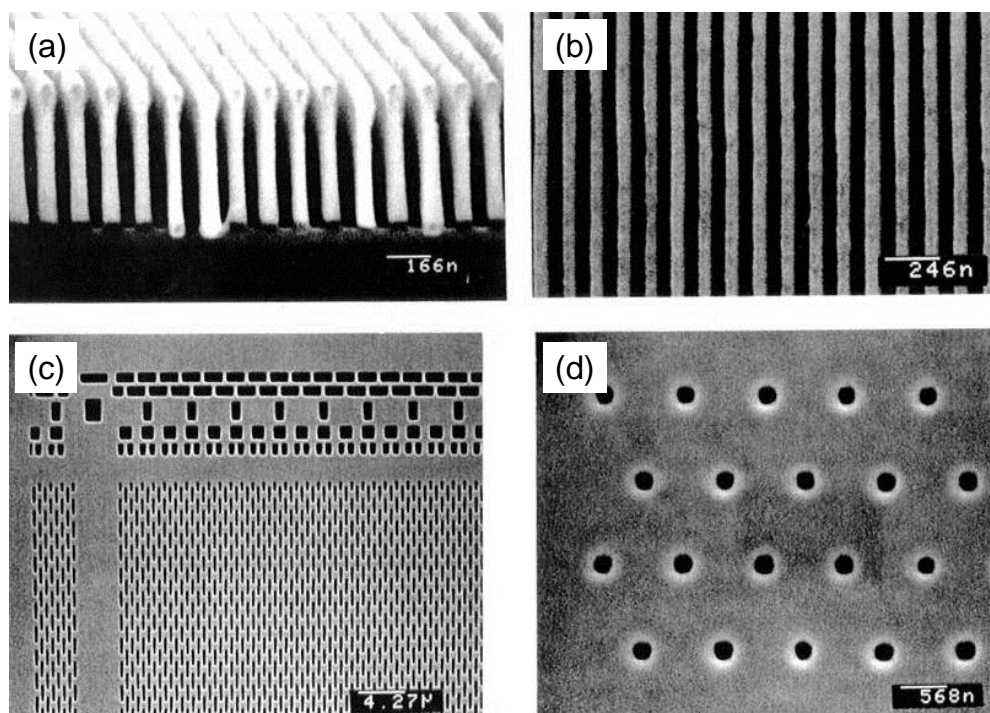


図 2.17 WTiN 吸収体パターン例. (a), (b) は、60 nm L&S パターンの断面と上面 (Cr エッチマスク付). (c), (d) は、それぞれ 1Gbit-DRAM の素子分離とコンタクトホールのパターン.

2.4.4 ITO 多機能膜

本研究に先立ち、透明で ARC としても機能する CrO_x エッチストップの開発を行った [32]. 本研究では、さらに導電性を付与すべく ITO (Indium Tin Oxide) をエッチストップとして検討した. ITO は屈折率が 1.8–2.0 で光学的に透明であるため SiC やダイヤモンドの反射防止膜 (ARC) として機能し [26], エッチストップ層を除去することによる位置歪の問題はなくなる. 図 2.18 に示す SiC メンブレンの光透過スペクトルの計測結果から、厚さ 0.1 μm の ITO を SiC メンブレンの両面に成膜することにより十分な反射防止効果が得られている. さらに、

ITO は導電性を有するので、パターン寸法精度やパターン欠陥を電子線で検査する場合のチャージアップ防止の機能も果たすことが期待される。図 2.19 に、種々の成膜法による ITO 膜の X 線照射に対する応力安定性を WTiN 同様に調べた結果を示す [30]。塗布熱分解法（図中では spin coating と表記）による ITO 膜の応力変化が小さいことがわかった。

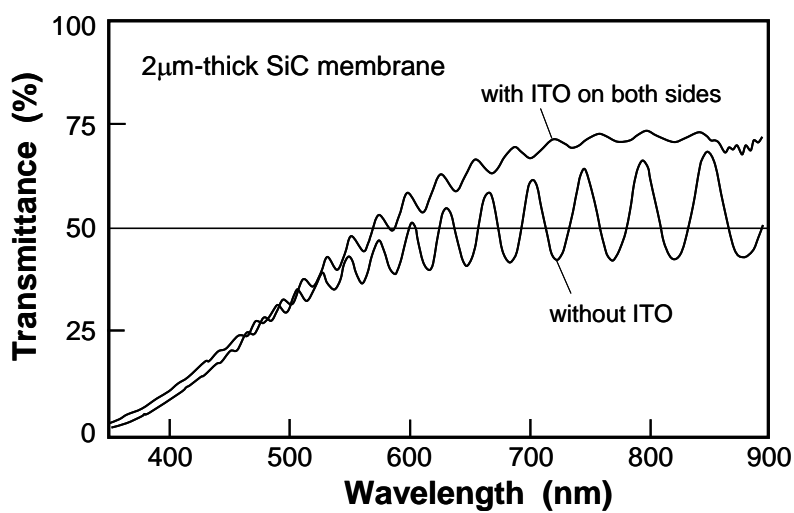


図 2.18 両面に ITO 膜を備えた SiC メンブレンの光透過率スペクトル。

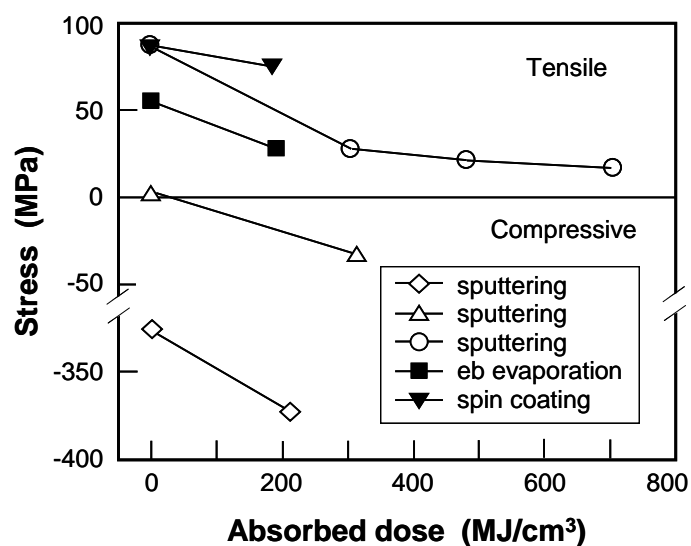


図 2.19 種々の ITO 膜の X 線照射による応力変化。

2.5 結論

1. X線マスクの位置歪の低減に必須である吸収体の低応力化を達成するため、計測精度の改善に取り組み、 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ で制御した環境でFizeau干渉計を用いて基板の反りを計測することにより、応力計測精度を $\pm 1\text{ MPa}$ まで改善した。
2. 1wt%Ti-WターゲットとAr/N₂混合ガスを用いたDCマグネトロンスパッタ法による、アモルファスWTiNの成膜条件を明らかにした。また、種々の下地上での成膜実験から、下地の表面粗さがWTiNの結晶構造に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。アモルファスWTiN膜の表面は平滑でAFMで計測した粗さは2 nm (Ra)であった。また、密度も従来の柱状構造の場合 (14 g/cm^3) に対し、 $16\text{--}17\text{ g/cm}^3$ と20%程度改善された。
3. ステップアニール法を提案し、3 MPa以下の超低応力吸収体を実現した。
4. 低応力化したWTiN吸収体の応力が空気中やX線照射に対して1 MPaのレベルで安定であることを実証した。
5. CrエッチマスクとITOエッチストッパを用い、ECR装置による吸収体膜のエッチング特性について調べた。SF₆/CHF₃混合ガスを用い、 -50°C に基板を冷却することにより、高い選択性と異方性を備えたWTiNのエッチングを実現し、60 nmパターンや1Gbit-DRAMパターンを形成した。
6. ITO エッチストッパ膜が、SiC メンブレンの反射防止膜としても機能することを示した。

以上から、アモルファス WTiN が X 線マスク用吸収体として優れた性質を有することを総合的に検証することができた。また、この結果を契機として Ta 系吸収体についても、アモルファス Ta 合金吸収体の開発が行われた [33-35]。次章では、さらに WTiN 応力の面内均一性に関する検討結果について述べる。

引用文献

- [1] G. Hughes, G. Doyle, G. Foss, and N. Gorbachenko, "Pilot production of half-micron x-ray masks," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 7, pp. 1570-1573, 1989.
- [2] B. Kebabi, C. K. Malek, and F. R. Ladan, "Stress and microstructure relationships in gold thin films," Vacuum, Vol. 41, pp. 1353-1355, 1990.
- [3] B. Löchel, A. Macioßek, J. Trube, and H. -L. Huber, "Pulse plating of quarter micron gold patterns on silicon X-ray masks," Microelectron. Eng., Vol. 11, pp. 279-282, 1990.
- [4] M. Gentili, R. Kumar, L. Luciani, L. Grella, D. Plumb, Q. Leonard, "0.1 μm x-ray mask replication," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 9, pp. 3319-3323, 1991.
- [5] M. A. McCord, R. Viswanathan, F. J. Hohn, A. D. Wilson, R. Naumann, and T. H. Newman, "100 kV thermal field emission electron beam lithography tool for high-resolution x-ray mask patterning," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 10, pp. 2764-2770, 1992.
- [6] T. Ogawa, T. Soga, Y. Maruyama, H. Oizumi, and K. Mochiji, "Stress-controlled x-ray mask absorber using pulse-current gold plating," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 10, pp. 1193-1196, 1992.
- [7] M. Karnezos, R. Ruby, B. Heflinger, H. Nakano, and R. Jones, "Tungsten: An alternative to gold for x-ray masks," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 5, pp. 283-287, 1987.
- [8] H. Lüthje, M. Harms, B. Matthiessen, and A. Bruns, X-ray Lithography: Novel

- Fabrication Process for SiC/W Steppermasks,” Proc. of 1989 Intern. Symp. on MicroProcess Conference, (Publication Office, Japanese Journal of Applied Physics, Tokyo) JJAP Series 3, pp. 79-84, 1990.
- [9] C. W. Jurgensen, R. R. Kola, A. E. Novembre, W. W. Tai, J. Frackviak, L. E. Trimble, and G. K. Celler, “Tungsten patterning for 1:1 x-ray masks,” J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 9, pp. 3280-3286, 1991.
- [10] H. Oizumi, T. Saga, T. Ogawa, M. Saitoh, and K. Mochiji, “X-Ray Mask Technology Utilizing an Optical Stepper,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, 3070-3073, 1991.
- [11] M. Chaker, S. Boily, Y. Diawara, M. A. El Khakani, E. Gat, A. Jean, H. Lafontaine, H. Pepin, J. Voyer, J. C. Kieffer, A. M. Haghiri-Gosnet, F. R. Ladan, M. F. Ravet, Y. Chen, and F. Rousseaux, “X-ray mask development based on SiC membrane and W absorber,” J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 10, 3191-3195, 1992.
- [12] S. Sugihara, M. Itoh, and Y. Gomei, “Microfabrication of X-Ray Absorber W Utilizing Al_2O_3 as an Etching Mask,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, pp. 4200-4204, 1992.
- [13] M. Nakaishi, M. Yamada, and M. Nakamura, “Backside Helium Cooling of X-Ray Masks in Reactive Ion Etching Processes,” Proc. 1989 Intern. Symp. on MicroProcess Conference, (Publication Office, Japanese Journal of Applied Physics, Tokyo), JJAP Series 3, pp. 99-103, 1990.
- [14] M. Oda, A. Ozawa, and H. Yoshihara, “Electron cyclotron resonance ion stream etching of tantalum for x-ray mask absorber,” J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 11, pp. 37-43, 1993.
- [15] G. K. Celler, L. E. Trimble, J. Frackoviak, C. W. Jurgensen, R. R. Kola, A. E.

- Novembre, and G. R. Weber, "Formation of Monolithic Masks for 0.25 μm X-Ray Lithography," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 59, p.3105, 1991.
- [16] N. Yoshioka, S. Takeuchi, H. Morimoto, Y. Watakabe, "Low distortion x-ray mask with W-Ti absorber", *Proc. SPIE*, Vol. 923, p.2, 1988.
- [17] N. Yoshioka, N. Ishio, N. Fujiwara, T. Eimori, Y. Watakabe, K. Kodama, T. Miyachi, and H. Izawa, "Fabrication of 1-Mbit DRAMs using x-ray lithography," *Proc. SPIE*, Vol. 1089, pp. 210-219, 1989.
- [18] Nobuyuki Yoshioka, Atsushi Sakai, Hiroaki Morimoto, Kunihiro Hosono, Yaichiro Watakabe, and Shusou Wadaka, "Fabrication of surface acoustic wave devices by using x-ray lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 7, pp. 1688-1691, 1989.
- [19] J. A. Thornton and D. W. Hoffman, "Internal stresses in titanium, nickel, molybdenum, and tantalum films deposited by cylindrical magnetron sputtering," *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 14, pp. 164-168, 1977.
- [20] P. Collot, B. Agius, P. Estrache, M. C. Hugon, M. Froment, J. Bessot, and Y. Crassin, "Physicochemical properties in tungsten films deposited by radio-frequency magnetron sputtering," *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 6, pp. 2319-2325, 1988.
- [21] T. Kanayama, M. Sugawara, and J. Itoh, "Reduction in x-ray mask distortion using amorphous WN_x absorber stress compensated with ion bombardment," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 6, pp. 174-177, 1988.
- [22] H. Yabe, K. Marumoto, S. Aya, N. Yoshioka, T. Fujino, Y. Watakabe, and Y. Matsui, "Sputtered W-Ti film for x-ray mask absorber," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 31, pp. 4210-4214, 1992.

- [23] Kenji Marumoto, Hideki Yabe, Sunao Aya, Koji Kise, Yasuji Matsui, "Total evaluation of W-Ti absorber for x-ray mask," Proc. SPIE, Vol. 2194, pp. 221-230, 1994.
- [24] T. H. Daubenspec and P. C. Sukanek, "Development of a chlorofluorocarbon/oxygen reactive ion etching chemistry for fine-line tungsten patterning," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 8, pp. 586-595, 1990.
- [25] M. L. Schattenburg, I. Plotnik, and H. I. Smith, "Reactive-Ion Etching of 0.2 μm Period Gratings in Tungsten and Molybdenum Using CBrF_3 ," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 3, pp. 272-275, 1985.
- [26] T. Fujino, K. Sasaki, K. Marumoto, H. Yabe, N. Yoshioka, and Y. Watakabe, "X-ray mask fabrication process using Cr mask and ITO stopper in the dry etching of W absorber," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, pp. 4086-4090, 1992.
- [27] K. Marumoto, H. Yabe, S. Aya, M. Matsuba, K. Sasaki, Y. Watakabe, and Y. Matsui, "Fine pattern etching of W-Ti absorber for x-ray mask with electron cyclotron resonance discharge plasmas", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, pp. 5918-5923, 1993.
- [28] G. G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis," Proc. R. Soc. London. Ser. A, Vol. 82, pp. 172-175, 1909.
- [29] T. Yoshihara and K. Suzuki, "Variation of internal stress in sputtered Ta films," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 11, pp. 301-303, 1993.
- [30] H. Okuyama, Y. Yamashita, K. Marumoto, H. Yabe, Y. Matsui, Y. Yamaguchi, T. Shoki, H. Nagasawa, "Synchrotron Irradiation Stability of X-ray Masks utilizing Stress-free W-Ti Absorbers and SiC Membranes," Proc. SPIE, Vol. 2194, pp. 144-152, 1992.

- [31] S. Tachi, K. Tsujimoto, S. Arai, and T. Kure, "Low-temperature dry etching," J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 9, pp. 796-803, 1991.
- [32] Jutta Trube, Hideki Yabe, Sunao Aya, Kenji Marumoto, Yasuji Matsui, "Low Stress and Optically Transparent Chromium Oxide Layer for X-Ray Mask Making," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 11, pp. 2990-2993, 1993.
- [33] T. Shoki, R. Ohkubo, T. Sakurai, T. Kawahara, N. Annaka, H. Yabe, and S. Aya, "An Ultralow Stress Ta₄B Absorber for X-Ray Masks," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 7586-7590, 1997.
- [34] T. Yoshihara, S. Kotsuji, and K. Suzuki, "Sputtered TaX film properties for x-ray mask absorbers," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 14, pp. 4363-4365, 1996.
- [35] Takuya Yoshihara, Setsu Kotsuji, Kiyoshi Fujii, Shinji Tsuboi, and Katsumi Suzuki, "Properties of sputtered TaReGe used as an x-ray mask absorber material," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 16, pp. 3491-3494, 1998.

第3章

吸収体応力の面内均一性の改善

第 2 章では、WTiN が応力制御性、応力安定性に優れた吸収体材料であり、さらにステップアニール法により超低応力化が可能であること、公転ステージを用いたスパッタ成膜によりバッチ内（マスク基板間）の応力均一性も改善されることを示した。しかしながら、応力評価については、マスク基板全面の平均応力のみの評価にとどまり、面内均一性は評価できていなかった。高精度 X 線マスク実現には、吸収体応力に関して、さらに詳細な検討が必要であるが、そのひとつが吸収体応力の面内均一性の検討である。本章では、まず面内応力分布がパターン位置精度に与える影響を簡単なモデルにより明らかにする。そして、自公転ステージを用いたスパッタ成膜におけるターゲット-マスク基板間の位置関係が応力の面内均一性に与える影響を実験的に調べ、面内均一性改善の指針を探る。また、応力の面内分布を成膜後のアニール段階で補正する方法についても検討する。





3.1 序論

第 2 章において WTiN 吸収体が成膜後のアニールによって応力制御できること、ステップアニール法 [1] により 3 MPa レベルの低応力化が可能であること、公転ステージを用いた成膜により同一バッチ内のマスク基板間の応力均一性も優れていることを示した [2]。しかしながら、高精度 X 線マスクの実現には応力の面内均一性の改善も必要である。Dauksher らは、パターン位置精度の観点から応力値の面内傾斜の重要性を指摘し、TaSiN の応力の均一性を 4 インチウエハで 38 MPa にまで改善したと報告している [3]。彼らはまた、数値計算により応力分布による吸収体エッチング歪を評価している [4,5]。本研究では、第 2 章に示したように自公転式の基板ステージを用いて WTiN の成膜を行うため、応力の基板面

内分布は放射状（回転対称）となる。このとき、メンブレン中心では位置歪が生じないことから、与えられたパターン位置精度基準を満たすために要求される応力均一性の厳しさは、応力が直線的に分布する場合の約半分となると予想されるが、必要な応力均一性の程度に対する理解は十分ではない。

ここで、吸収体応力とパターン位置歪の関係について改めて考える。表 3.1 に吸収体応力の面内均一性とパターンの面内均一性（つまり、吸収体被覆率の面内分布）の組み合わせと、パターン位置歪発生の有無を整理する。吸収体応力分布は通常連続的であるが、ここでは簡単のためステップ的に変化するものとしている。また、吸収体応力の違いを濃淡で表現している。Case 1 の場合、つまり吸収体応力にもパターンにも面内分布がない場合は、位置歪は発生しない。このとき、吸収体応力はゼロである必要がないということに注意すべきである。ただし、現実には X 線マスクのメンブレン窓はパターン領域より大きく、窓周辺にはパターンのない周辺領域が存在するため、転写パターンが均一でもメンブレン窓全面の吸収体被覆度が均一とはならず、吸収体の低応力化は必要である。Case 2 は、応力は面内均一で、吸収体被覆に粗密がある場合である。図 1.11 に示した例は、このケースの最も極端な場合である。この場合パターンニング後に左右の部分に残された吸収体の量が異なるため、 $\sigma\Delta\chi$ に比例する位置歪が中央に発生することになる。ここで、 σ は吸収体応力、 $\Delta\chi$ は左右の部分の吸収体被覆率の差である。

表3.1 吸収体応力の面内均一性、およびパターンの面内均一性とパターン位置歪発生の関係。

Case	Stress	Pattern	Image Placement (IP) error
1 	uniform	uniform	not occur
2 	uniform	not uniform	occur
3 	not uniform	uniform	occur
4 	not uniform	not uniform	occur

The tone of the absorber stands for the magnitude of stress.

Case 3 は、パターンは均一であるが、吸収体応力に面内分布がある場合である。このとき、

電子線描画時点では、左右の部分が応力差 $\Delta\sigma$ で力学的に釣り合っている。その後、吸収体被覆率が χ となるように全面がパターニングされた場合、左右の実効的な応力差は、 $\chi\Delta\sigma$ となり、描画時点との差、 $(1-\chi)\Delta\sigma$ に比例する位置歪が中央部に発生することになる。ここで、Case 2 と Case 3 は、「応力 $\sigma \times$ 被覆率 χ 」の差を考えるとという点で本質的に同じである。Case 4 は、パターンにも吸収体応力にも面内分布が存在する場合で、位置歪は当然に発生する。以上の考察から、吸収体応力は面内で均一に低く制御することが必要であることが理解できる。本章では、吸収体の面内均一性の基準を解析的に求めるとともに、2 つの面内均一化方法を提案し、その効果を検証する。

3.2 吸収体応力の面内均一性の基準

高精度X線マスクで求められる吸収体応力の面内均一性の基準を明らかにするため、同一工程で作製された（つまり、吸収体応力分布が等しい）吸収体被覆率が異なる2枚のX線マスク間の重ね合わせ誤差について考える。

図3.1(a) に、全面で吸収体被覆率 $\chi = 1$ で、吸収体応力に分布がある場合の一次元モデルを示す。メンブレン/吸収体積層膜の長さは L で、長さ L_1, L_2 の2つの部分からなり、それぞれの部分で応力は均一とする。また、積層膜の両端部は固定されている。左右2つの部分の応力が等しく釣り合った状態から、2つの部分の吸収体応力がそれぞれ σ_1 、および σ_2 に変化したとき、境界で発生する位置歪は、式のように表される [6]。

$$\Delta x = (1 - \nu^2) \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)t_a}{\left(\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2}\right)(E_a t_a + E_m t_m)} \quad , \quad (3.1)$$

ここで、 E, ν, t は、ヤング率、ポアッソン比、膜厚、添字 a, m は、それぞれ吸収体とメンブレンを表す。以下の計算では、 $E_a = 400 \text{ GPa}$, $E_m = 400 \text{ GPa}$, $\nu = 0.25$, $t_a = 0.5 \text{ }\mu\text{m}$, $t_m = 2 \text{ }\mu\text{m}$ とした。

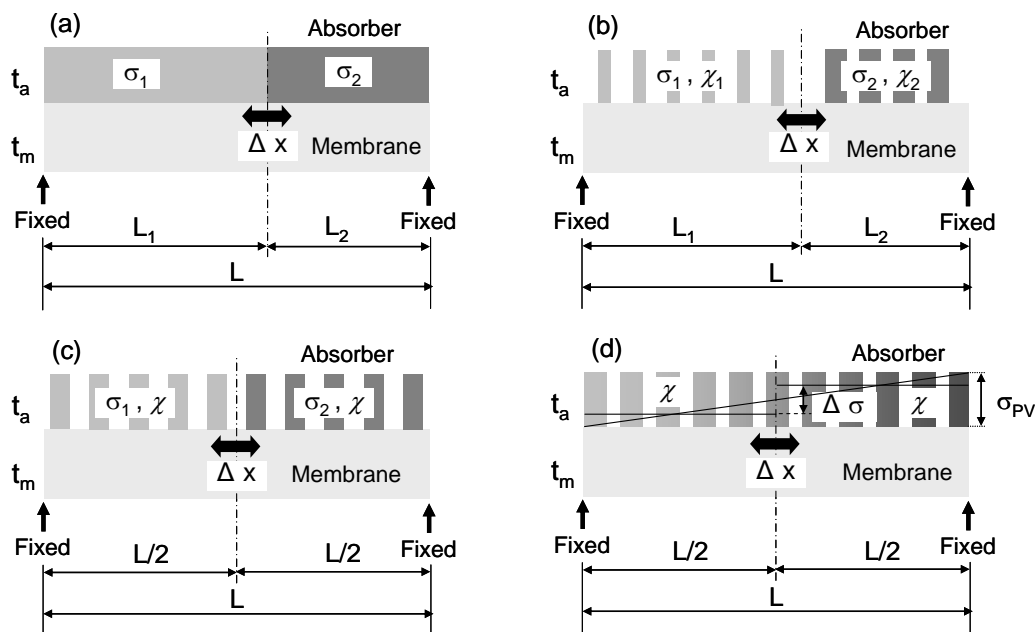


図3.1 吸収体応力分布や吸収体被覆率分布をもつメンブレン/吸収体積層膜の一次元モデル．
両端は固定されている．(a) 被覆率が1で応力分布がある場合，(b) 応力分布と被覆率分布がある
場合，(c) 被覆率が一定で応力分布がある場合，(d) 被覆率が一定で応力分布が直線状の場合．

次に，図3.1(b) に，吸収体応力と吸収体被覆率の両方に分布がある場合のモデルを示す．このとき，左右2つの部分が釣り合った状態から，2つの部分の吸収体応力と被覆率がそれぞれ σ_1, χ_1 ，および σ_2, χ_2 に変化したとき，境界で発生する面内位置歪は式 (3.1) を変形して，式 (3.2) で与えられる．分子に含まれる被覆率は，位置歪発生の原因となる力の減少を，分母の被覆率は，吸収体膜の剛性の減少を表している．

$$\Delta x = (1 - \nu^2) \frac{(\sigma_2 \chi_2 - \sigma_1 \chi_1) t_a}{E_a t_a \left(\frac{\chi_1}{L_1} + \frac{\chi_2}{L_2} \right) + E_m t_m \left(\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} \right)} \quad (3.2)$$

図3.1(c) は，全面で吸収体被覆率 χ が一定で，応力分布のみ存在する場合の一次元モデルである．ここでは，さらに $L_1 = L_2 = L/2$ としている．この場合に，メンブレン/吸収体積層膜の中央で発生する位置歪は，式 (3.2)で， $\chi_1 = \chi_2 = \chi$ ， $\sigma_2 - \sigma_1 = \Delta \sigma$ とおくことにより，次のように表される．

$$\Delta x = (1 - \nu^2) \frac{\Delta \sigma t_a L}{4 \left(E_a t_a + \frac{1}{\chi} E_m t_m \right)} . \quad (3.3)$$

さらに、図3.1(d) に示すように、吸収体応力分布が、長さ L の範囲で最大値と最小値の差 (peak-to-valley, PV) を σ_{PV} とする直線状の場合、左右の部分の平均応力の差 $\Delta\sigma$ は、 $\Delta\sigma = \sigma_{PV}/2$ となる

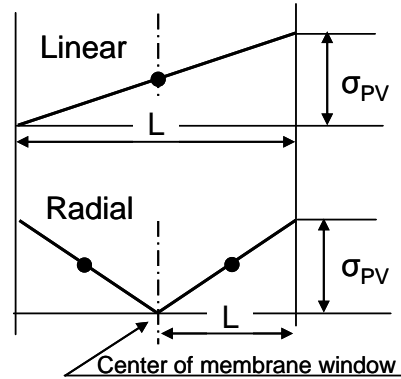
以上から、被覆率がそれぞれ χ_A, χ_B である2枚のメンブレン/吸収体積層膜間の最大重ね合わせ誤差 (maximum overlay error, MOLE) は、次のように表される。

$$\text{MOLE} = (1 - \nu^2) \frac{\sigma_{PV} t_a L}{8} \left(\frac{1}{E_a t_a + \frac{1}{\chi_A} E_m t_m} - \frac{1}{E_a t_a + \frac{1}{\chi_B} E_m t_m} \right) , \quad (3.4)$$

以下、式 (3.4) を用いて、吸収体被覆率が異なる2枚のX線マスク間のMOLE値を計算する。図3.2(a) に、2種の吸収体応力分布形状を示す。図中の黒丸は、最大位置歪が生じる場所を示している。メンブレン端部は固定されているので、直線的分布の場合、最大位置歪はメンブレン中心で生じ、式 (3.4) における L 値はメンブレン窓の大きさ W と等しい ($L = W$)。一方、放射状分布の場合は、メンブレン中心で引っ張り力が平衡するので、最大位置歪は端部とメンブレン中心の中間点で生じる。この場合の L 値は、メンブレン窓の大きさ W の半分 ($L = W/2$) となる。また、図3.2(b) に示すように、2つのマスクの吸収体被覆率は、コンタクトホール用マスクを想定した100%、および配線用マスクを想定した35%とし、X線マスクのメンブレン窓の大きさは30 mmおよび50 mmとした。図3.3にMOLE値の計算結果を示す。

同じ応力PV値の場合、放射状分布のMOLE値は直線的分布の場合の半分となる。スパッタ成膜時に基板を自転させることは、応力分布を放射状にするという点で有効であるが、後述するように応力PV値そのものを低下させることに対しても有効である。図から、MOLE値を5 nm以下に抑制するための吸収体応力分布の基準は、30 mm, 50 mmのメンブレン窓に対し、それぞれ10 MPa, 6 MPaであることがわかる。

(a) Stress distribution



(b) Absorber coverage

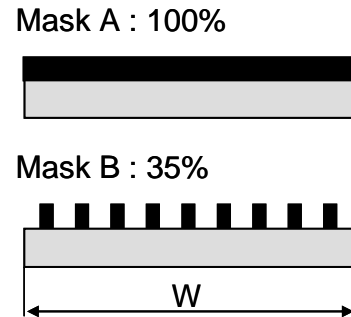


図3.2 重ね合わせ誤差の計算条件. (a) メンブレン窓領域の応力分布は直線的分布の場合と放射状の2つの場合について考える. (b) マスクの組み合わせとしては, 吸収体被覆率100% (コンタクトホールマスクを想定), 35% (配線のマスクを想定) の2枚の組マスクを考える.

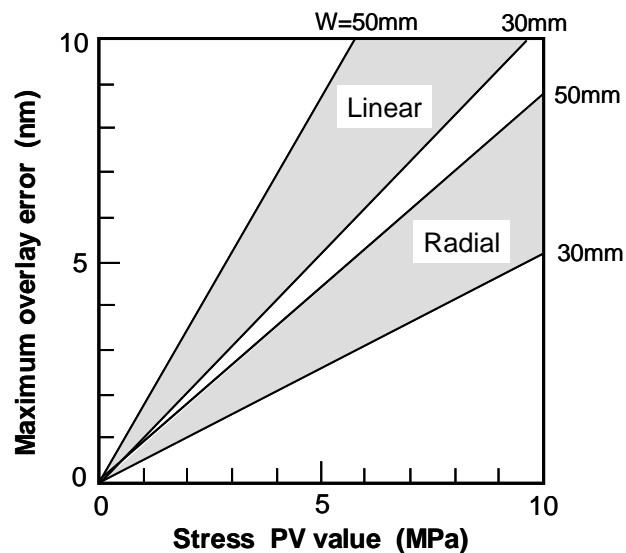


図3.3 応力PV値と最大重ね合わせ誤差の関係. 応力分布が直線状の場合 (Linear) と放射状 (Radial) の2通り, メンブレン窓の大きさ30 mmから50 mmに対し表示.

3.3 SVA法による面内均一性の改善

WTiN吸収体の応力がアニール温度によって制御できるという事実から, 温度分布を与えたアニールを行えば, 応力の面内不均一が改善されることが期待される. 図3.4(a) に, 温度分布アニール (space variant annealing, SVA) 法のコンセプトを示す. 吸収体が成膜された基板がスペーサを介してホットプレートでアニールされる. スペーサの厚さ, 材料 (熱伝導

率), 形状により, 種々の応力分布に対応可能である.

図3.4(b) に, 吸収体が成膜された厚さ0.2 mmの3インチSi基板をSVA法でアニールした場合の応力分布の計測結果を通常アニールの結果と比較して示す. アニール温度はスパッタ成膜後の応力に応じて, ゼロ応力となるように決定したが, SVA法のホットプレート温度は, オープンの場合より高温にする必要があった. 応力分布 (局所応力) を求める手順は, 以下のようなものである. まず, レーザスキャン平面度計 (LSF-600, キヤノン製) によってウエハの半径方向のたわみ分布を計測する. 次に, たわみ分布を偶数次項だけを含む6次式でフィッティングし, それを2階微分して局所曲率とし, 最後に, Stoneyの式 [式 (2.1)] により, 局所曲率を局所応力に変換する. 図3.4(b) の破線は, 加熱炉を用いた通常のアニール後の面内応力分布を示す. 中央部で圧縮応力, ウエハ周辺部で引っ張り応力となっている. 第2章に示したように, WTiN吸収体の応力は加熱によって引っ張り側に変化することから, 中央部を周辺部より高温でアニールすることにより応力均一性が改善されることが期待される. 図3.4(b) の実線は, 厚さ10 mm, 直径20 mmの黄銅製スペーサを用い, SVA法でアニールした場合のウエハ面内の吸収体応力分布を示す. SVA法により応力分布 (PV値) は50 MPaから12 MPaへと1/4に減少した.

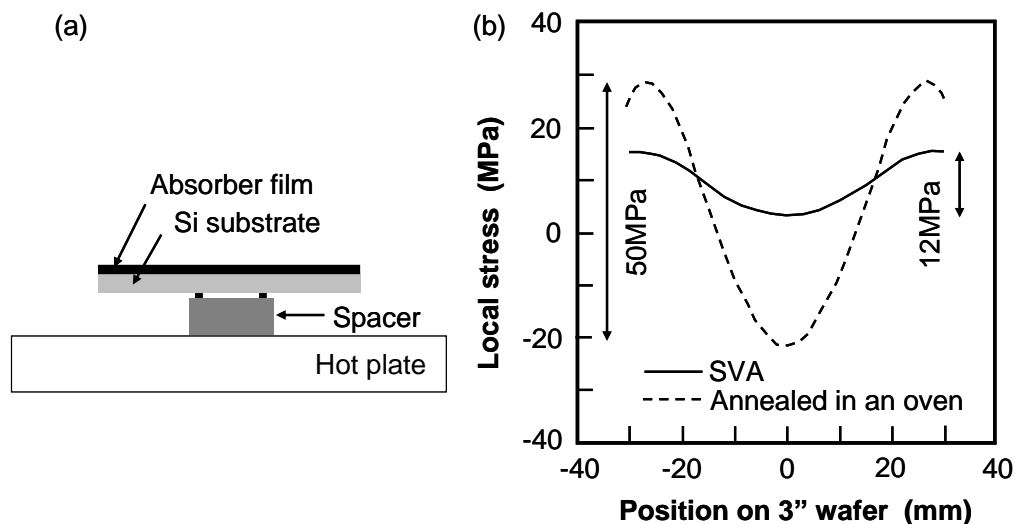


図3.4 (a) SVA 法のコンセプト, (b) 通常のアニールとSVA法による応力の比較.
通常アニールは292°C×1時間, SVA法は370°C×5分.

図3.5に別の実験結果を示す．この実験では，静電容量センサを用いた応力計測装置 (WS-5000, NTT-AT製) を用いて吸収体の局所応力を計測した．本装置における基板変形の計測再現性は20 nm (3σ) である．測定された局所曲率からStoneyの式で局所応力を求めるという点は上述の実験と同様である．図3.5(a) は通常アニールの結果であるが，次の3.4項で述べるスパッタ成膜の幾何条件の最適化により，既に50mm径の領域で16 MPaという応力均一性が達成されている．図3.5(b)に，SVA法によりアニールを行った場合の結果を示すが，直径50 mmおよび30 mmの領域における応力分布が，それぞれ11 MPa, 8.5 MPaと，さらに改善された．

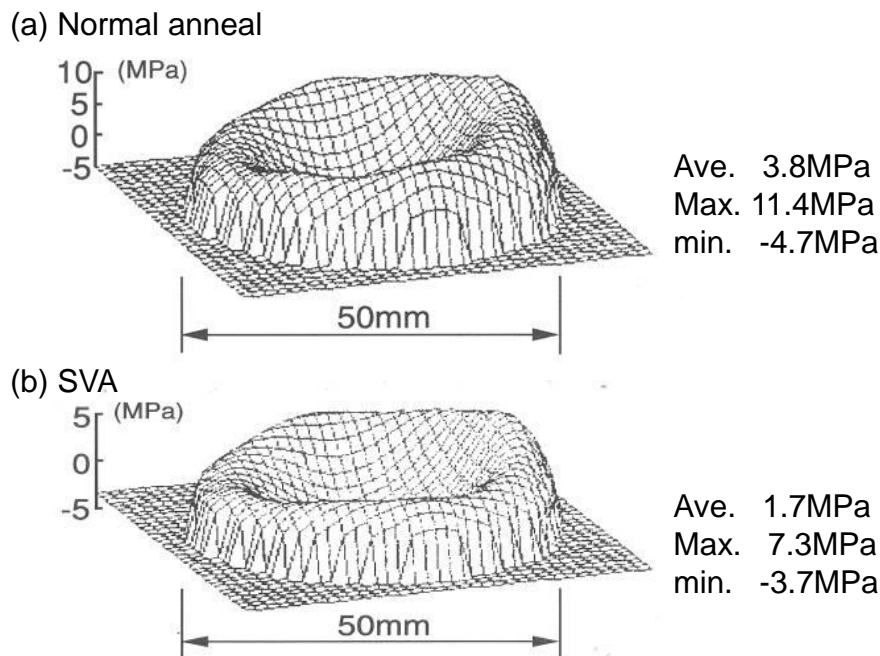


図3.5 WTiN応力の面内均一性．(a) 通常のアニール後，(b) SVA後．

3.4 スパッタ成膜の幾何条件の最適化による面内均一性の改善

3.4.1 実験

スパッタ成膜の幾何条件，つまり成膜時のターゲットと基板の位置関係が応力分布に与える影響を調べるため，ステージの回転軸方向，またはステージ面に水平方向のターゲット-基板間距離を変化させて成膜し，WTiNの応力分布を評価した．図3.6に実験の幾何条件

を示す．軸方向のターゲット-基板間距離は，公転ステージ上の基板ホルダにスペーサを介して基板を保持することで変化させた．また，ステージ面に水平方向のターゲット-基板間距離の効果を調べるため，3 つの異なる半径位置に自転ホルダを備えた公転ステージを作製した．WTiN の成膜には，DC マグネトロンスパッタ装置 [7] を用い，自公転する厚さ 0.2 mm の 3 インチ Si ウエハ上に厚さ 0.5 μm の WTiN 膜を成膜した．DC パワー，および Ar 動作ガス中の N_2 濃度は一定とし，圧力は所望の応力レベルが得られるよう基板位置に応じて調整した．また，成膜後に，最終アニール温度を 250°C から 320°C とするステップアニール法で吸収体の応力制御を行った．基板上の局所応力は応力計測装置 (WS-5000, NTT-AT 製) で計測した．また，CrN エッチマスク膜についても WTiN 吸収体と同様の実験を行った．

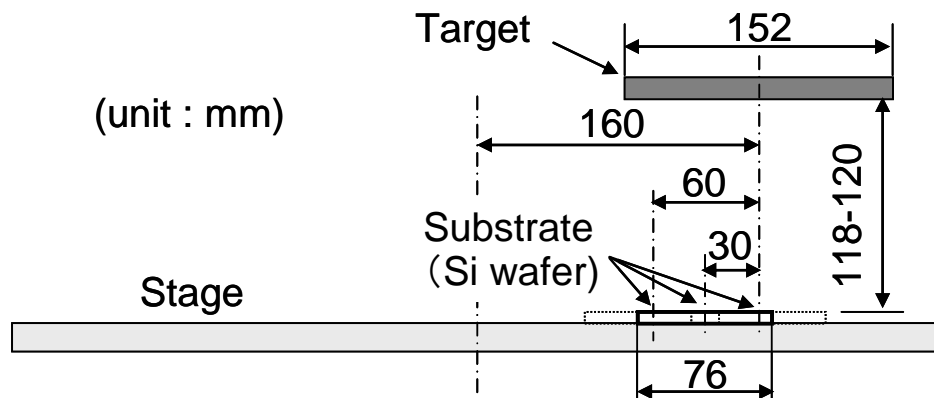


図 3.6 スパッタ成膜時のターゲットと基板の位置関係．成膜実験には縦型のスパッタ装置を用いたので，実際の装置内では，全体が 90°回転した状態にある．

3.4.2 結果と考察

(1) 軸方向のターゲット-基板間距離の影響

軸方向のターゲット-基板間距離を 120 mm から短縮方向に 2 mm の範囲で変化させて成膜し，WTiN 吸収体の面内応力分布を調べた．すべての基板は同時に成膜し，同時に 290°C でアニールした．図 3.7 にアニール後の応力計測結果を示す．ターゲット-基板間距離が短くなるとともに平均応力は線形的に圧縮側に変化し，その変化率は 14 MPa/mm であ

る。一方、応力の面内均一性の軸方向距離依存性は観察されず、軸方向のターゲット-基板間距離による面内応力均一性改善は困難であることがわかった。ただし、軸方向のターゲット-基板間距離によって応力が制御できるという知見は、X線マスク工程において吸収体アニール温度を適切に設定するために実用上重要である。

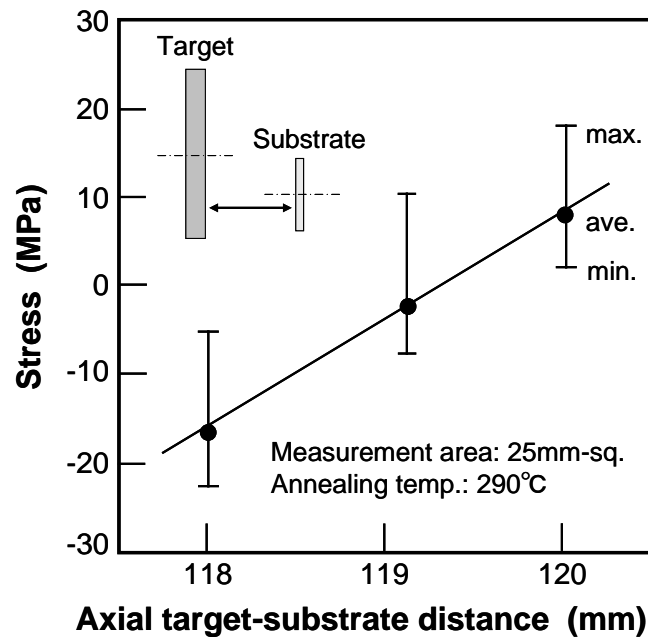


図 3.7 軸方向のターゲット-基板間距離と吸収体応力分布の関係。標準の距離は 120 mm。

(2) 水平方向のターゲット-基板中心間距離の影響

3 つの異なる半径位置に自転ホルダを備えた公転ステージを用いて、水平方向のターゲット-基板中心間距離を変化させて吸収体応力分布を評価した。各位置で成膜された吸収体はそれぞれ適切な温度でアニールすることにより低応力化した。

図 3.8 に、水平方向のターゲット-基板中心間距離に対する WTiN の面内応力分布幅を示す。60 mm (公転中心側に基板を近づけて設置) の場合に最もよい応力均一性が得られた。図 3.9 にそのときの応力分布を示す。30 mm 角の範囲の平均応力は-0.5 MPa で、応力均一性 (最大値 3.0 MPa, 最小値-3.3 MPa) も良好である。

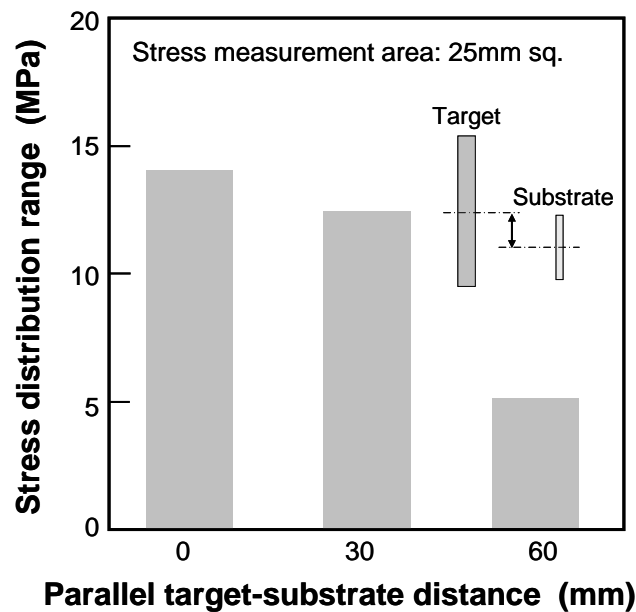


図 3.8 水平方向のターゲット-基板中心間距離と吸収体応力分布の関係. 公転中心-ターゲット中心間距離は 160 mm, 標準の公転半径は 130 mm. 従って, 公転している基板がターゲットに最接近したときのターゲット-基板間の距離の標準値は 30 mm. ターゲット直径は 6 インチ (152 mm).

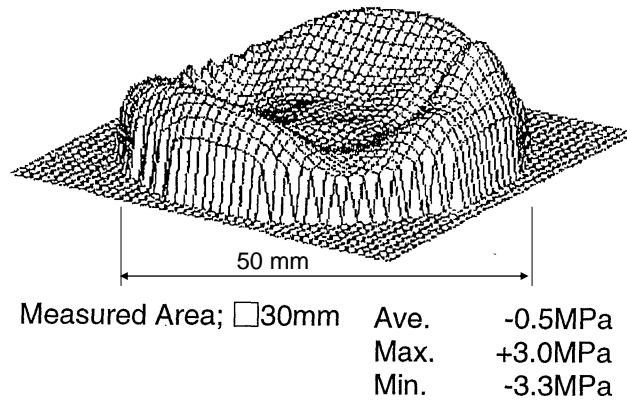


図 3.9 WTiN 吸収体の応力分布. 平均応力, 面内分布ともに小さな値が得られている.

水平方向のターゲット-基板中心間距離が面内応力分布に与える影響についてより詳細に検討するため, 公転ステージ面上における応力分布を調べる実験を行った. 具体的には, 3 つの異なる半径位置に基板ホルダを備えた公転ステージを用い, 基板ホルダを自転させず, ステージの公転のみを行い, 厚さ 0.2 mm の 3 インチ Si ウェハ上に WTiN 吸収体を成

膜した. 図 3.10 にステージ上の半径方向の応力分布を示す. これは, 異なる半径位置で同時に成膜し, 同じ温度でアニールした 3 枚のウェハ上の面内応力分布計測結果を接続して作成したものである. 応力はターゲット中心に近いところでは圧縮性が強く, ターゲットから離れるとともに引っ張り側に変化する. この実験結果から, ステージ上の任意の自転中心 (ウェハ中心) に対し, 中心から等距離の両側の応力を平均化することにより, 上記中心で自転するウェハ上の応力分布を推定することができる. 図 3.11 に, ターゲット中心から 60 mm 離れた位置に Si 基板中心を置いた場合の例を示す. 白丸は自転がない場合の応力分布の実験結果, 実線は, それから求めた自転させた場合の応力分布の推定結果, 黒丸が実際に自転させた場合の応力分布の実験結果を示す. 自転がない場合の応力分布が直線的であるため推定結果はほぼ均一な応力分布を示すが, 実際の自転する実験結果においても, 自転による平均化効果で応力分布が均一化されることがわかる. このことから, ターゲット直下に基板を置くよりも, むしろ離れた位置で自転させることが有効であるという, 面内応力均一化にとって実用上重要な指針が得られた.

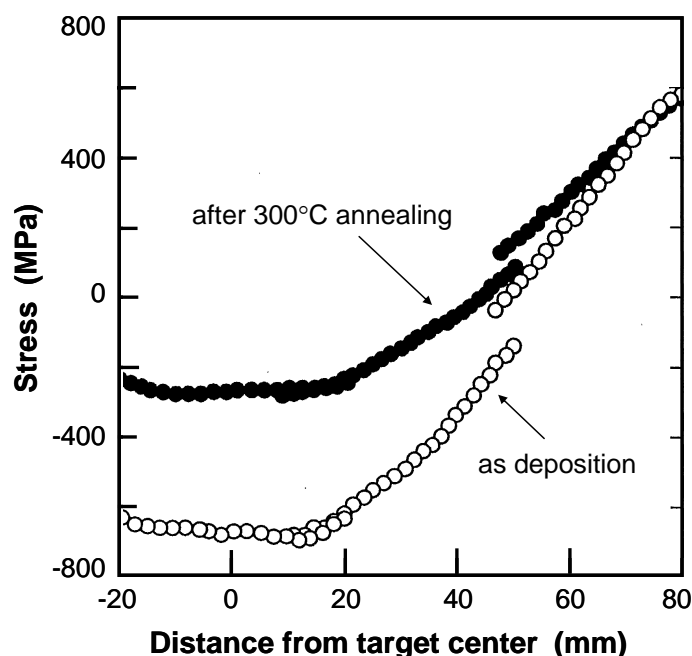


図 3.10 ステージの半径方向に沿った応力分布. 自転しない 3 枚の Si 基板上に成膜した WTiN の応力分布計測結果をつないで表示.

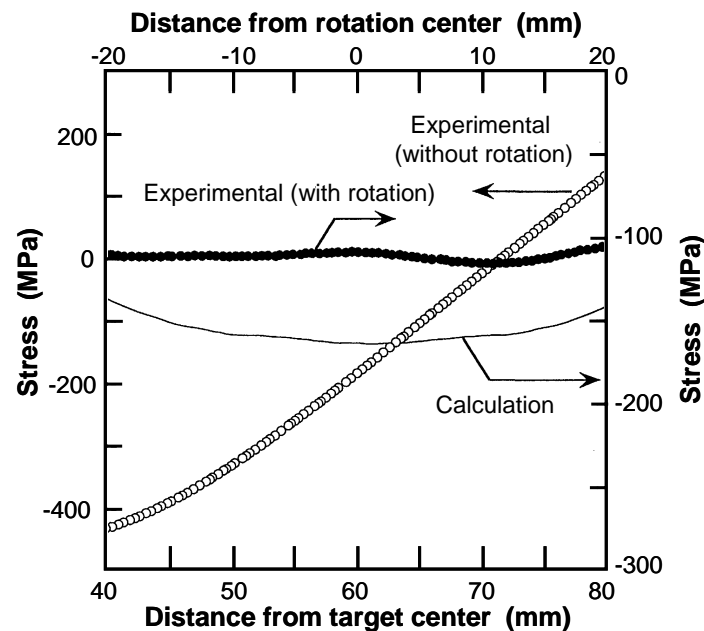


図 3.11 ターゲットから 60 mm 離れて設置した Si 基板上の WTiN の応力分布. 白丸は自転がない場合の応力分布の実験結果, 実線はそれを平均化して求めた自転がある場合の応力分布の推定結果, 黒丸は自転させたときの実験結果.

(3) 低応力 WTiN の成膜の実証

図 3.12 に, 上述の指針に従い, ターゲット中心から水平方向に 60 mm 離れた位置で基板を自転させて成膜し, ステップアニール法で低応力化した 5 バッチ分の WTiN 吸収体の応力計測結果を示す. 応力計測範囲は, 25 mm 角である. また, 図中の数値は, ステップアニールにおける最終アニール温度を示している. WTiN 吸収体の平均応力は, ± 4 MPa 以下 (第 3 バッチを除けば, ± 1 MPa のレベル), 面内分布は, ± 3 MPa 以下であり, 優れたバッチ内均一性とバッチ間再現性が実証された.

(4) エッチマスク膜の応力均一性の改善

最後に, 吸収体エッチング用のエッチマスクの応力について考える. 吸収体パターニング後にエッチマスクを除去する場合には, 最終的にはエッチマスク応力は均一にゼロとみなせるので, 成膜後のエッチマスク応力は均一であることのみ求められる. 一方, 吸収体パターニ

ング後もエッチマスクを除去しない場合は、除去工程が省略できるという製造上のメリットがあるが、エッチマスクには吸収体と同様に、小さくて均一な応力が求められる。この観点から、WTiN 吸収体と同様の手段で CrN エッチマスクの応力制御を行った。CrN の場合に最も均一な応力が得られる基板位置は WTiN の場合と異なり、水平方向のターゲット-基板中心間距離が30 mm の場合であった。図 3.12 に、厚さ 0.03 μm の CrN 膜の応力分布計測結果を示す。応力分布は厚さ 0.5 μm の吸収体では 1.3MPa の分布に相当する微小なものである。

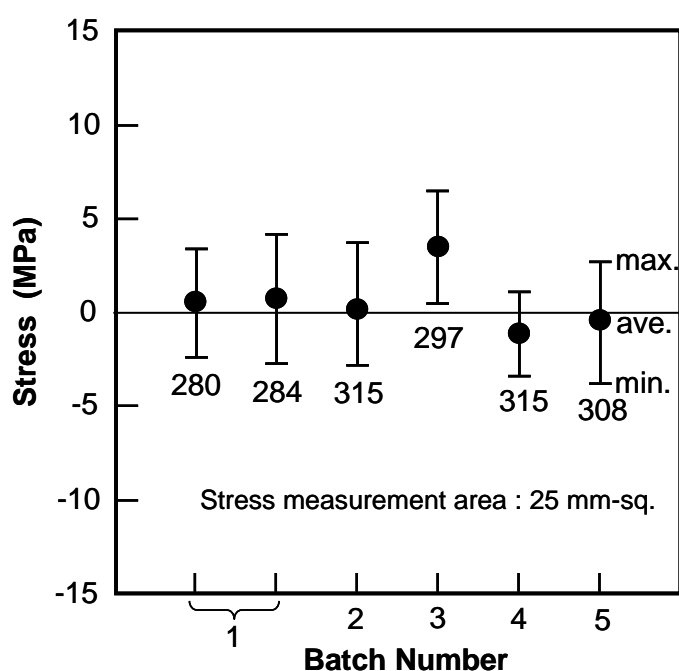


図 3.12 5 バッチの WTiN 吸収体成膜における応力分布計測結果。
第 1 バッチは、2 サンプルを計測。図中の数値は、ステップアニールの最終アニール温度。

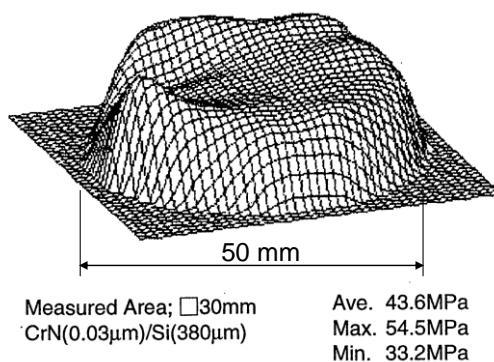


図 3.13 CrN エッチマスクの応力分布計測結果。

3.5 結論

1. 高位置精度 X 線マスクを得るための吸収体の面内応力均一性の基準を計算により明らかにした. コンタクトホール用マスクと配線用マスクの最大重ね合せ誤差を 5 nm 以下に抑制するための吸収体応力分布の基準は, 放射状応力分布の場合, 30 mm, 50 mm のメンプレン窓に対し, それぞれ 10 MPa, 6 MPa である.
2. SVA法により, WTiN吸収体膜の面内応力均一性を, 直径50 mmおよび30 mmの領域に対し, それぞれ11 MPa, 8.5 MPaに改善した.
3. スパッタ成膜時のターゲット-基板間の位置関係と WTiN の面内応力分布について実験的に調べた. 軸方向のターゲット-基板間距離は応力分布への影響は少ないが, ステージ面に水平な方向の距離は応力分布に影響することがわかった. 水平方向のターゲット-基板間距離と WTiN 応力の関係を詳細に調べた結果, ターゲットから水平方向に離れた位置で基板を自転させて成膜することが応力の面内均一性改善に有効であることがわかった.
4. 水平方向距離の最適化とステップアニール法により, 25 mm 角の領域で平均応力 ± 4 MPa 以下, 面内分布 ± 3 MPa 以下という優れた面内・バッチ内・バッチ間再現性をもつ低応力吸収体を実現した.
5. WTiN 吸収体成膜で得られた知見の適用により, CrN エッチマスクについて, 30mm 角の領域で, 吸収体膜厚換算で 1.3 MPa という良好な応力均一性を実証した.

引用文献

- [1] Kenji Marumoto, Hideki Yabe, Sunao Aya, Koji Kise, Yasuji Matsui, "Total evaluation of W-Ti absorber for x-ray mask," Proc. SPIE, Vol. 2194, pp. 221-230, 1994.
- [2] K. Marumoto, H. Yabe, S. Aya, K. Kitamura, K. Sasaki, K. Kise, and T. Miyachi, "Fabrication of x-ray masks for giga-bit DRAM by using a SiC membrane and W-Ti absorber," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 14, pp. 4359-4362, 1996.
- [3] W. J. Dauksher, D. J. Resnick, K. D. Cummings, R. B. Gregory, N. D. Theodore, J. A. Chan, W. A. Johnson, J. Mogab, M.-A. Nicolet, and J. S. Reid, "Method for fabricating a low stress x-ray mask using annealable amorphous refractory compounds," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 13, pp. 3103-3108, 1995.
- [4] M. Laudon, R. Engelstad, K. Thole, W. Dauksher, D. Resnick, K. Cummings, P. Seese, and W. Johnson, "Modeling of in-plane distortions due to variations in absorber stress," Microelectron. Eng., Vol. 30, pp. 227-230, 1996.
- [5] K. D. Cummings, W. J. Dauksher, W. A. Johnson, M. F. Laudon, and R. Engelstad, "Optimization of the refractory x-ray mask fabrication sequence," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 14, pp. 4323-4327, 1996.
- [6] A. Kishimoto, S. Kuniyoshi, N. Saito, T. Soga, K. Mochiji, and T. Kimura, "Minimization of X-Ray Mask Distortion by Two-Dimensional Finite Element Method Simulation," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 29, pp. 2203-2206, 1990.
- [7] H. Yabe, K. Marumoto, S. Aya, N. Yoshioka, T. Fujino, Y. Watakabe, and Y. Matsui,

“Sputtered W-Ti film for x-ray mask absorber,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, pp. 4210-4214, 1992.

第4章

エッチング時に付加される吸収体応力の評価と位置歪の抑制

第2章および第3章で述べたように、WTiNは、応力制御性、応力安定性に優れた材料であり、自公転ステージを用いたスパッタ成膜におけるターゲット-基板間の位置関係の最適化と、成膜後のステップアニールにより、面内分布を含め数 MPa 以下の低応力化が達成された。しかしながら、最終的に高精度な X 線マスクを完成させるには、まだ解決すべき応力の問題が残っている。それは、「均一で低い値に制御した吸収体の応力が、吸収体エッチング、バックエッチ、サポートプレートとの接合、洗浄など吸収体成膜以降の工程で変化してしまわないか」というものである。この問題を、本章以降の3つの章（第4章、第5章、第6章）で取り扱う。本章では、吸収体のエッチング時に露出するパターン側壁に新たに付加される応力とそれによるパターン位置歪の問題を考える。具体的には、種々の実験を通じてこの歪を定量的に評価し、その対策について検討する。

4.1 序論

X 線マスクでは薄膜上に吸収体パターンを形成するため、パターン位置精度向上には吸収体の低応力化が必須である。これまで、X 線マスク吸収体の低応力成膜に関し多くの研究がなされ（表 1.2 参照）、100 nm 以下の微細加工性を含めた X 線マスク作製への適用検討も進められてきた [1-4]。本研究でも、第2章、3章で述べたように、WTiN 吸収体について、ステップアニール法による平均応力制御法の開発、温度分布アニール（SVA）法やスパッタ成膜時のターゲットと基板の位置関係の最適化による面内応力均一性の改善を行ってきた [5-7]。これらの研究は、吸収体を低応力に成膜すること、およびエッチング前の吸

収体膜の応力安定性に関するものであるが、収体エッチングにより付加される応力はないのか、という問題について検討は行われてこなかった。言い換えれば、X 線マスクのパターン位置歪について、第2章と第3章で扱った収体応力による位置歪と、収体エッチング時に新たに付加される応力による位置歪を分離して議論がなされたことはない。これは、応力計測技術や低応力成膜技術自体が不十分で、両者を分離することが困難であったことによる。

本研究では、収体エッチング工程で予期しない付加的なパターン位置歪が発生するかどうかを明らかにすることを目的として、3 種の実験を行った。まず、X 線マスクと同じ膜を積層した Si ウエハの反りを成膜およびエッチング工程毎に計測することにより、X 線マスクに使用される材料の応力安定性を評価した（実験 1）。次に、実際のマスクパターンを備えた X 線マスクにおける応力安定性を評価するため、64 Mbit-DRAM のコンタクトホール用 X 線マスクと配線用 X 線マスクを作製し、パターン位置（Image Placement, IP）歪を計測した（実験 2）。さらに、収体エッチングによる付加的応力によるパターン位置歪を強調するように L&S パターンを配置した X 線マスクを作製し、その収体エッチング時のパターン位置歪を評価した（実験 3）。最後に、上記実験の結果から、WTiN 収体を用いた X 線マスクにおける収体エッチングによる付加的歪の大きさを見積もるとともに、この歪を低減するための方策について考えた。

4.2 実験

4.2.1 成膜とエッチングの条件

本章における X 線マスク工程は以下のとおりである（図 1.10 参照）。最初に、厚さ 2 μm の SiC メンブレンが両面に成膜された Si ウエハ上に、厚さ 0.1 μm の ITO 膜をエッチストップ兼反射防止膜（ARC）として成膜する。引き続き、厚さ 0.5 μm の WTiN 収体膜、厚さ 0.03 μm の CrN エッチマスク膜を成膜し、Si ウエハの裏面中央部を HF/HNO₃ 混酸水溶液でウェットエッチングしてメンブレンの自立膜を形成する。SiC 膜は CVD 法で成膜され、他の膜は DC マグネトロンスパッタ装置を用い、ITO 膜は Ar/O₂ を動作ガスとして、WTiN, CrN は

Ar/N₂を動作ガスとしてスパッタ成膜する。ITO 膜の成膜後には、390°C×12 時間のアニールを行い ITO の膜質を安定化させる。また、WTiN 吸収体は、成膜後に 200–300°C の温度範囲でステップアニールを行って低応力化する。次いで、以上のように積層膜が成膜されたマスク基板を、接着剤を用いてサポートプレートに接合する。その後、厚さ 0.2 μm の電子線レジスト (ZEP-520, 日本ゼオン製) を塗布成膜し、ポイントビームタイプの電子線描画装置 (VB-5HR, Leica 製) でパターン描画を行い、現像によりレジストパターンを形成する。レジストパターンは ECR エッチングにより CrN パターンを通じて WTiN 吸収体に転写される。CrN エッチマスクは Cl₂/O₂ プラズマで、WTiN 吸収体は SF₆/CHF₃ プラズマでエッチングする。WTiN 吸収体エッチング時にはステージは–50°C に維持され、メンブレン部は背面に流される He ガスを介して冷却される。表 4.1 に、スパッタ成膜とエッチングの条件の詳細を示す。

表 4.1 スパッタ成膜とエッチングの詳細条件.

(a) Sputtering conditions

Layer	ITO	WTiN	CrN
Sputtering gas	Ar	Ar	Ar
Reactive gas	O ₂	N ₂	N ₂
Power (W/cm ²)	2–3	3–4	0.3–0.5
Pressure (mTorr)	5–10	5–10	10–20
Deposition rate (nm/min)	10	10	2

(b) Etching conditions

Layer	CrN	WTiN	CrN removal
Etching gas	Cl ₂ / O ₂	SF ₆ / CHF ₃	Ar
Temperature	room temp.	–50°C	room temp.
Selectivity	0.9–1.5	> 30	–
Microwave power (W)	150	200	150

4.2.2 実験 1 : 基板の反り計測による評価

X 線マスクと同様の積層構造の成膜およびエッチング工程毎の応力変化とエッチング後の長期間安定性を調べた。X 線マスクと同様の積層構造を 2 枚の厚さ 0.38 mm の Si ウエハ上に形成し、一方 (L&S 基板) にのみ 0.5 μm-L&S パターンを形成し、他方 (参照基板) にはパターン形成を行わなかった。図 4.1 に実験の手順を示す。まず、ITO, WTiN, CrN を

順次成膜し（工程 1, 2, 3）, 次いで, L&S 基板にのみ電子線リソグラフィ（工程 4）でレジストパターンを形成する. さらに, レジストパターンをマスクに CrN を, CrN パターンをマスクに WTiN をエッチングする（工程 5, 6）. 参照基板にはレジストが成膜されていないので, CrN, WTiN は全面で除去される. 引き続き, CrN エッチマスクを除去する（工程 7）. このとき, 参照基板には CrN 層は存在しないが, L&S 基板と同じ CrN 除去工程の雰囲気中にさらした. その後, 両基板を空気中で 6 ヶ月間保存した. 各工程における応力を評価するため, 工程毎に 2 枚のウェハの反りを 25 mm 角の領域で計測し, 計測結果を厚さ 0.5 μm の膜の応力に換算した. 計測精度は, 応力換算値で ± 1 MPa である. なお, 局所応力計測の誤差を低減するため, L&S 基板では, 計測領域より 20 mm 大きな 45 mm 角の領域にパターンを形成した.

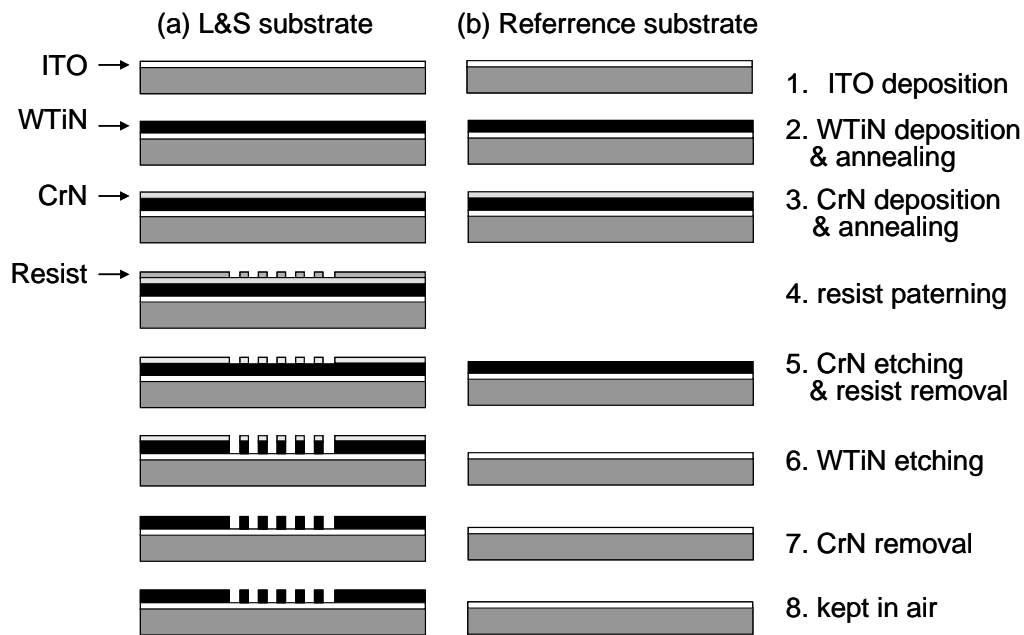


図 4.1 積層膜の応力評価実験のプロセスフロー. (a) L&S 基板では 0.5 μm パターンを形成する.
(b) 参照基板の工程 7 で CrN は存在しないが, L&S 基板と同じ環境にさらす.

4.2.3 実験 2 : 実デバイスパターンのマスクによる評価

実デバイスパターンを形成した場合に WTiN 吸収体のエッチングによって生じるパターン位置歪を調べるため, 0.25 μm 設計ルール of 64 Mbit-DRAM のコンタクトホールおよび配線

パターンを備えた X 線マスクを作製した. 18×7 個の IP 計測マークをメンブレン上のパターン領域内に形成し, 応力安定性を IP 計測マークの移動量から評価した. IP 計測はポイントビーム型の電子線描画装置のマーク計測機能によった (実験 3 も同様). デバイスの大きさは 16 mm × 24 mm で, 吸収体被覆率は, コンタクトホールパターンと配線パターンで, それぞれ 96%, 65% である. 図 4.2 にマスクの幾何形状を示す. 同じ応力に対して基板の反り量は基板厚さの自乗で小さくなるが, 本実験でマスク作製に用いた Si 基板は厚さ 2mm と厚く, 実験 1 で用いた厚さ 0.38 mm のウエハに比べ, 吸収体応力の計測感度, およびその結果としての制御性は $(2/0.38)^2 = 27.7$ 倍低下している.

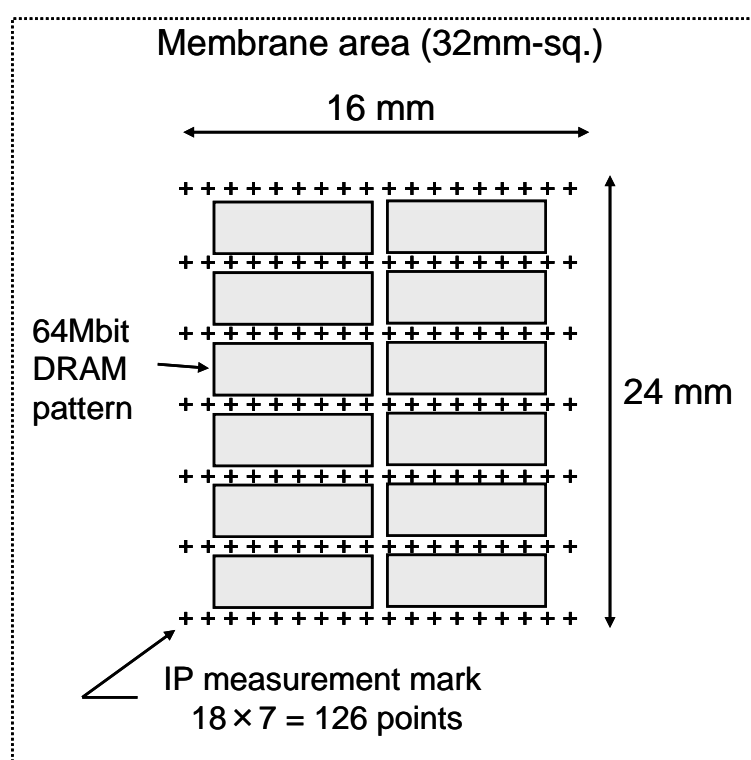


図 4.2 64Mbit-DRAM マスクのレイアウトと IP マーク配列.

4.2.4 実験 3 : 歪強調マスクによる評価

エッチングによって露出する吸収体側壁の影響をより明確に調査することを目的に, パターン幅が異なる (つまり, 吸収体パターンの側壁の総面積が異なる) 2 つの L&S パターンを

同一マスク上に形成し、パターン位置歪の比較を行った。また、一方のパターン寸法を 100 nm としてその位置歪量を計測することで、本研究で開発している X 線マスク材料のより微細なパターンへの拡張性を確認することも目的とした。

図 4.3 に、歪強調 X 線マスクのパターンレイアウトを示す。200 nm ピッチ (100 nm-line, 100 nm-space) と 500 nm ピッチ (250 nm-line, 250 nm-space) の L&S パターンを、それぞれ 6 mm×16 mm の領域に形成した。ラインは図に模式的に示すように長辺方向に延長して形成されている。メンブレン窓の大きさは 32 mm 角であり、16 mm というパターン長辺寸法は、メンブレン窓の大きさの 1/2 であり、位置歪量が最大となる寸法である。IP マークはメンブレン窓の寸法 (32 mm 角) より広い 40 mm 角の範囲に 1 mm 間隔で $41 \times 41 = 1681$ 個配置した。なお、本実験で用いたスパッタ成膜装置は自転機構を備えているため吸収体の応力分布は放射状であり、2 つの L&S パターンをメンブレン内で対称位置に配置することにより、もともとの吸収体応力による位置歪は両パターンで等しく、従って、観測される両パターン間の位置歪の差は、エッチング時にパターン寸法に依存して発生する位置歪の差であると考えられる。

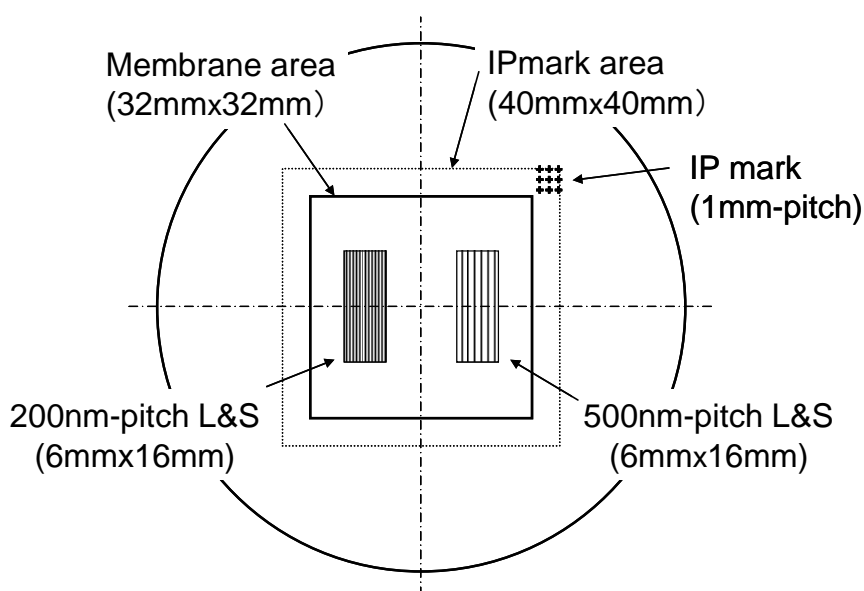
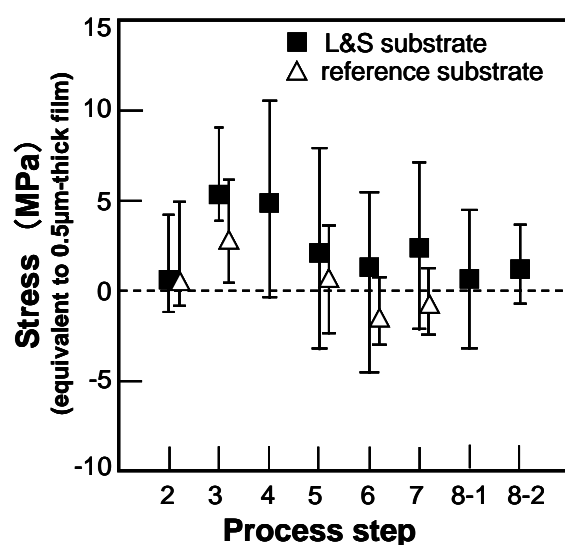


図 4.3 歪強調 X 線マスクのパターンレイアウト. 左側の L&S パターンの線幅は右側より微細で、側壁の総面積は 2.5 倍大きい。

4.3. 結果と考察

4.3.1 実験 1 の結果と考察

図 4.4 に、マスク工程に伴うマスク積層構造の応力変化を示す。縦軸は、厚さ $0.5\ \mu\text{m}$ の膜の応力として換算した値であり、シンボルは平均値、バーは計測領域 ($25\ \text{mm}$ 角) での応力分布幅を表している。まず、吸収体応力はステップアニールによって十分低応力に制御されていることがわかる (工程 2)。CrN エッチマスク層の応力制御については、本実験では WTiN 吸収体に比べ不十分ではあるが、分布を含めて $10\ \text{MPa}$ 以下に制御されている (工程 3)。なお、工程 5 では CrN は半分除去されるため、換算応力値も半分になっている。WTiN エッチングによる換算応力の変化は小さく (工程 5→6)、大きな付加的応力は観察されていない。参照基板の結果から、ITO エッチストップ層の応力もパターニング工程で安定であることがわかる。加えて、 $0.5\ \mu\text{m}$ パターンの吸収体も 6 ヶ月の長期にわたり応力換算 $2\ \text{MPa}$ のレベルで安定であることが実証された。



- | | |
|---|--------------------------------|
| 2. step-annealed WTiN | 6. WTiN etching |
| 3. CrN deposition | 7. CrN removal |
| 4. resist patterning($0.5\ \mu\text{m}$ L&S) | 8-1. kept in air for one month |
| 5. CrN etching & resist removal | 8-2. kept in air for half year |

図 4.4 マスク工程に伴うマスク積層構造の応力変化。縦軸は、厚さ $0.5\ \mu\text{m}$ の膜の応力として換算した値。

4.3.2 実験 2 の結果と考察

図 4.5 に、64 Mbit-DRAM パターンをもつ X 線マスクの吸収体エッチング前後の IP 変化の計測結果を示す。図 4.5(a) は、試作した 8 枚の X 線マスクの x , y 方向の IP 変化量の統計値 (3σ)、図 4.5(b) は、最も IP 変化が小さかったコンタクトホール用マスク、配線用マスクの IP 変化計測結果である。吸収体被覆率が低い配線用マスクの方が、シフト量大きい。しかしながら、ラインパターン方向 (x 方向) に沿った異方的な位置歪は明確に観察されず、むしろ y 方向の位置歪の方が大きかった。2 種のマスクでは、側壁の量と、除去された吸収体の量の両方が異なるため、配線用マスクのシフト量が多い理由を明確に述べるのが困難である。

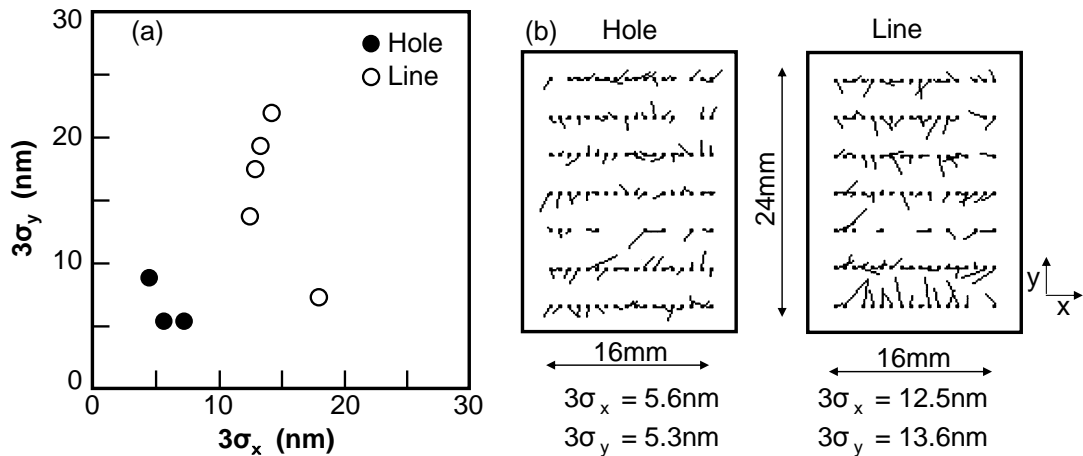


図 4.5 吸収体エッチング前後のパターン位置シフト. (a) 8 枚のマスクの結果, (b) コンタクトホール用マスク, 配線用マスクそれぞれの最良の結果.

4.3.3 実験 3 の結果と考察

図 4.6 に、歪強調マスクにおける吸収体エッチング前後の IP 変化計測結果を示す。図 4.6(a) は IP マーク配置領域全体 (40 mm 範囲) の結果、図 4.6(b) は異なるピッチの 2 種の L&S パターン部 (6 mm×16 mm) の結果である。200 nm ピッチのパターン部の最大 IP 変化は x 方向で 7 nm, y 方向で 21 nm であり、500 nm ピッチでは、それぞれ 10 nm, 12 nm である。200 nm ピッチのパターンには明確な異方性の位置歪が観察され、ライン方向に拡大が生じている。このことから側壁に圧縮性の応力が生じたことが推定される。第 6 章で後述する

ようにアニール後の WTiN 吸収体の際表面には圧縮応力をもった酸化層が存在する. このことから, この側壁に生じた圧縮性の応力は表面酸化によるものと推定される. 実験 2, 実験 3 の結果から, 側壁面積の効果は 250 nm 世代では明確ではないが, 100 nm 世代では側壁面積が 2.5 倍に増加することで観測できるレベルに大きくなったものと考えられる.

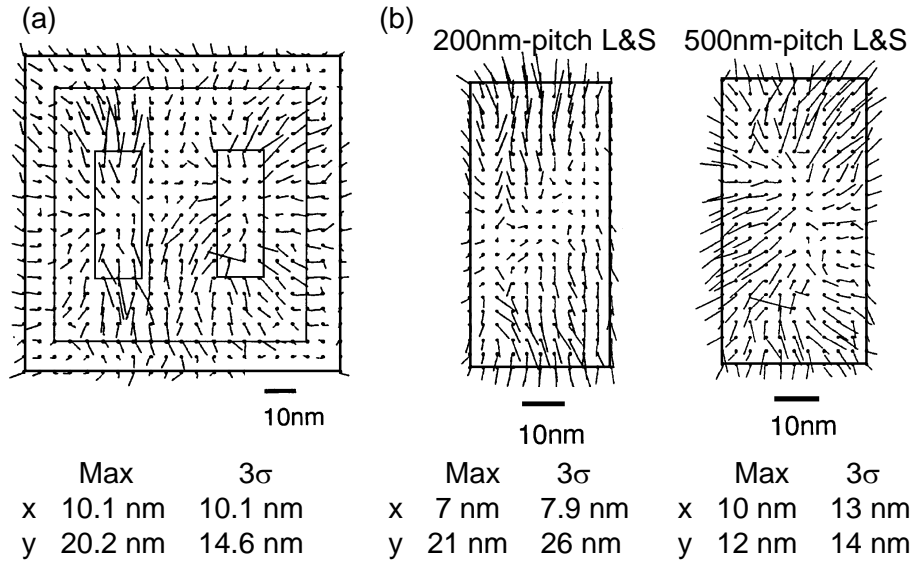


図 4.6 実験 3 の IP 変化計測結果. (a)はマスク全領域の結果, (b)は 2 つの L&S 部の計測結果.

実験 3 に対応した, 一次元解析による y 方向の最大位置歪は, 式 (3.2) から次のように表される.

$$\Delta y = (1 - \nu^2) \frac{\Delta \sigma_a}{E_a t_a \left(\frac{\chi}{L_1} + \frac{1}{L_2} \right) + E_m t_m \left(\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} \right)}, \quad (4.1)$$

ここで, L_1 はパターン部長さの $1/2$, L_2 は周辺部の幅, $\Delta \sigma$ は付加的な応力, χ はパターン領域の吸収体被覆率, E はヤング率, ν はポアソン比, t は膜厚であり, 添字 m はメンブレン, a は吸収体を表す. 実験条件のとおり, $L_1 = L_2 = 8 \text{ mm}$, $\chi = 0.3$, $E_m = E_a = 400 \text{ GPa}$, $\nu = 0.25$, $t_m = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $t_a = 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ とし, 最大位置歪の実験結果 $\Delta y = 21 \text{ nm}$ を式 (4.1) に代入することにより, 吸収体エッチングによる付加応力 (厚さ $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ の全面膜換算) は, $\Delta \sigma = 10.4$

MPa と見積もられる。また、側壁面積比を考慮すれば、実験 1 における $0.5\ \mu\text{m}$ パターンと、実験 2 における $0.25\ \mu\text{m}$ パターンに対して、付加応力はそれぞれ 2 MPa, 4 MPa 程度の小さい値であったと推定され、これが、これら実験において明瞭な位置歪が観察されなかった理由であると考えられる。

上記のような付加応力が存在することを前提に、X 線マスクの位置精度を達成することが必要であるが、パターン領域と周辺領域の境界で生じる最大位置歪は周辺領域の幅を小さくすることで減ずることが可能である。さらに、吸収体厚さは 100 nm 世代では低コントラストマスクが望ましいことが知られている [8,9]。図 4.7 に、パターン領域の大きさが 16 mm の場合の最大位置歪を式 (4.1) により計算した結果を示す（実験条件である厚さ $0.5\ \mu\text{m}$ の吸収体で周辺領域幅を 8 mm にした場合の最大位置歪が 21 nm であることに注意）。厚さ $0.3\ \mu\text{m}$ の吸収体の場合、周辺領域の幅を 2 mm とすることで、最大位置歪は 5 nm にまで減じることができる。周辺領域幅が 1 mm であれば、最大位置歪は 3 nm となる。パターン領域が 20–30 mm の場合は図示するより大きな位置歪量となるが、WTiN 吸収体が 100 nm 世代以降で十分に使用できることがわかる。なお、ダイヤモンド膜が実用化されれば、位置歪はさらに半減し、厚膜ダイヤモンドが使用できる第二世代 PXL では、この位置歪の問題は大きく減ずるものと考えられる。

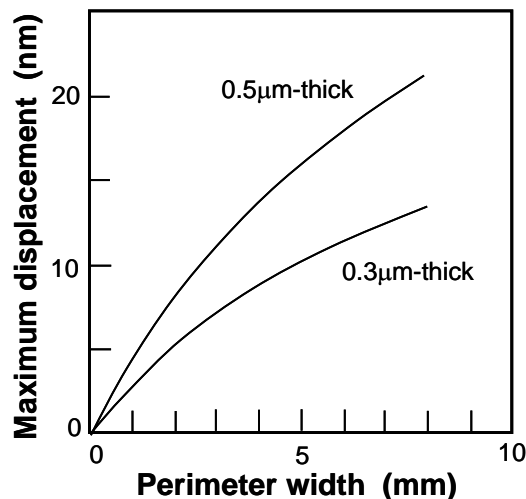


図 4.7 周辺部の幅と最大 IP 誤差の関係の計算結果。パターン領域の大きさは 16 mm.

4. 4. 結論

1. 本研究で開発してきた WTiN 吸収体等のマスク用材料を X 線マスクと同様に積層し、0.5 μm パターンを形成した Si ウエハの反りを工程毎に計測した。その結果、X 線マスク積層構造は、マスク作製工程中、および 6 ヶ月の空气中保管に対して安定であることがわかったが、0.5 μm パターンの吸収体側壁による付加的応力については明確に観察できなかった。
2. ホールパターンと配線パターンの 2 種の 0.25 μm デバイス (64 Mbit-DRAM) 用 X 線マスクを作製しパターン位置 (IP) 変化を計測した。吸収体被覆率が小さい配線用マスクの位置歪は、吸収体被覆率が大きいコンタクトホール用マスクより大きな値を示したが、配線方向に依存した異方的な位置歪は観測されなかった。
3. パターン寸法が異なる (つまり側壁の総面積が異なる) 2 種の L&S パターンを、同一マスク上に位置歪が最大となるパターン配置で形成し、エッチングによる IP 変化を調べたところ、100 nm ルールの配線用パターンで、ライン方向に 20 nm 程度の明確な異方性位置歪を観察した。この値から吸収体エッチングによる付加的応力が最大で 10 MPa 程度であることを導き、この値をもとに、位置歪を抑制するための対策を検討した。その結果、低コントラストマスクの利用や、X 線マスクの周辺領域の幅を小さくすることで位置歪は数 nm レベルに減少させることが可能であり、100 nm 世代以降でも WTiN 吸収体を使用可能であることを明らかにした。

引用文献

- [1] T. Yoshihara, S. Kotsuji, and K. Suzuki, "Sputtered TaX film properties for x-ray mask absorbers," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 14, pp. 4363-4365, 1996.
- [2] Y. Iba, F. Kumasaka, H. Aoyama, T. Taguchi, and M. Yamabe, "Pattern etching of Ta X-ray mask absorber on SiC membrane by inductively coupled plasma," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, pp. L824-L826, 1998.
- [3] M. Shimada, T. Tsuchizawa, S. Uchiyama, T. Okubo, S. Itabashi, I. Okada, T. Ono, and M. Oda, "Development of Highly Accurate X-Ray Mask with High-Density Patterns," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, pp. 7071-7075, 1999.
- [4] T. Shoki, R. Ohkubo, T. Sakurai, T. Kawahara, N. Annaka, H. Yabe, and S. Aya, "An Ultralow Stress Ta₄B Absorber for X-Ray Masks," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 7586-7590, 1997.
- [5] K. Marumoto, H. Yabe, S. Aya, K. Kise, and Y. Matsui, "Total evaluation of W-Ti absorber for x-ray mask," Proc. SPIE, Vol. 2194, pp 221-230, 1994.
- [6] K. Marumoto, H. Yabe, S. Aya, K. Kitamura, K. Sasaki, K. Kise, and T. Miyachi "Fabrication of x-ray masks for giga-bit DRAM by using a SiC membrane and W-Ti absorber," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 14, pp. 4359-4362, 1996.
- [7] K. Kitamura, H. Yabe, K. Sasaki, S. Ami, K. Kise, S. Aya, and K. Marumoto, "A principle of Deposition of Ultra Low and Uniform Stress Absorber for X-Ray Mask," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 7575-7579, 1997.

- [8] Y. Somemura and K. Deguchi, "Effects of Fresnel Diffraction on Resolution and Linewidth Control in Synchrotron Radiation Lithography," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 31, pp. 938-944, 1992.
- [9] S. Hector, W. Chu, M. Thompson, V. Pol, B. Dauksher, K. Cummings, D. Resnick, S. Pendharkar, J. Maldonado, M. McCord, A. Krasnoperova, L. Liebmann, J. Silverman, J. Guo, M. Khan, S. Bollepalli, L. Capodieci, and F. Cerrina: *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 14, pp. 4288-4293, 1996.

第5章

マスク工程中の機械的変形による 吸収体の応力変化の解析

第1章で述べたように、吸収体応力を基板の反り計測によって計測・制御するには、吸収体はバックエッチやサポートプレート接合の前に成膜することが望ましい。その後、バックエッチ工程と接合工程を経て、パターニング工程（電子線描画、吸収体エッチング）によりX線マスクとして完成する。本章では、後続工程における基板の機械的変形による吸収体応力変化を解析的に調べる。具体的には、X線マスク工程における面外変形（out-of-plane deformation, OPD）と面内変位（in-plane displacement, IPD）を理論的に解析する。まず、同心円の穴を有する円板の軸対称曲げ理論および、静水圧下での円筒の変形の理論を用いて、成膜、バックエッチ、接合などのプロセス段階毎のOPDとIPDを求める計算式を導出する。得られた計算式の妥当性は計算結果と実験結果の比較により検証する。さらに、これらの計算式を用いて、後続工程におけるマスクの機械的変形によって吸収体に付加される応力（つまり、最終的にゼロ応力の吸収体を得るために成膜時に補償すべき応力）を求める。

5.1 序論

本章では、PXL [1-4] 用のX線マスクの機械的変形を解析的に取り扱うが、ここで得られた手法は、X線マスク同様にメンブレン上にパターン形成を行うLIGAプロセス [5-9] 用マスクや近接場光露光 [10,11] 用マスクにも適用可能である。図5.1(a)に、本章で対象とする典型的なX線マスクブランク作製工程を示す [12]。まず、SiC [13,14] やダイヤモンド [15,16] からなるメンブレンがSiウエハ両面に成膜される（step 1: membrane deposition）。

次いで、裏面側のメンブレンの一部が部分的にドライエッチングにより除去される (step 2: membrane etching). それから、バックエッチによってメンブレン窓が形成される (step 3: back-etching). 最後に、メンブレン窓付のSiウエハがサポートプレートに接合される (step 4: bonding). 吸収体応力はメンブレン応力に比べてはるかに小さく、X線マスクの機械的変形に寄与しないので、機械的変形の解析において吸収体は考慮しない. 図5.1(b) に、吸収体のないX線マスクブランクの写真を示す. 厚さ2 μm のSiCメンブレン付のSiウエハがSiCセラムクス製のサポートプレートに接合されている [17]. 実際のX線マスクブランク作製工程においては、吸収体は、ステップ1かステップ2の後に成膜される[18]. これは、Siウエハの反り計測により吸収体応力を制御するためである.

第2章および第3章で述べたように、Siウエハ上の吸収体応力は、ステップアニール法 [19,20] や成膜条件の最適化 [21] により、ほとんどゼロに制御できるようになった. さらに、WTiN吸収体について、X線照射 [22] や空気中放置 [19,23] に対する応力安定性についても実証されている. また、第6章で述べるように、応力変化を生じない新規なWTiN吸収体の洗浄法の開発も行った [24]. しかしながら、ゼロ制御された吸収体応力は、後続工程における基板の変形により変化する可能性がある.

本章の第1の目的は、このような応力変化を補償し、完成したX線マスクブランクの段階でゼロ応力の吸収体膜を得るために必要となる吸収体成膜時の応力補償値について理解することである. このためには、メンブレンの面内変位IPDの解析が必要となる. ところで、IPDは2つの理由で生じる. 一つは、X線マスクの面外変形OPDによるメンブレン窓の端部の傾斜であり、もう一つはメンブレン応力によるSiウエハの中立面の収縮である. 前者については、同心円の穴を有する円板の軸対称曲げの理論を用いてX線マスクブランクの機械的変形を解析し、後者は、静水圧を受ける円筒の理論から解析する.

本章の第2の目的は、マスクの幾何形状とマスク前面 (プロセスウエハに対抗する面) の平面度の関係を定式化することである. 第1章で述べたように、X線マスクと、レジストが塗布されたプロセスウエハはおよそ5–20 μm のマスク-ウエハギャップを介して近接に保持される. 狭ギャップでのステップ移動時のメンブレン振動を抑制するため、X線マスク前面は平坦で

あること、メンブレンは強い引っ張り応力を有することが求められる。これまで、ARPA-NIST (Advanced Research Projects Agency - National Institute of Standards and Technology) US standard 形状のX線マスク (使用するウェハの直径は100 mm, 厚さは0.625 mm, サポートプレート外径は125 mm, 穴の直径は82 mm) に対し, X線マスク作製時のOPDが数値計算 (有限要素法) で解析されている [25,26].

本章では, まず, 図5.1(a)に示す各工程について, OPDとIPDの式を導出する. 導出された式の妥当性は, マスク変形に関する実験結果と計算結果の比較により行う. その後, これらの式を用いて, 応力補償値やマスク前面平面度について考察する.

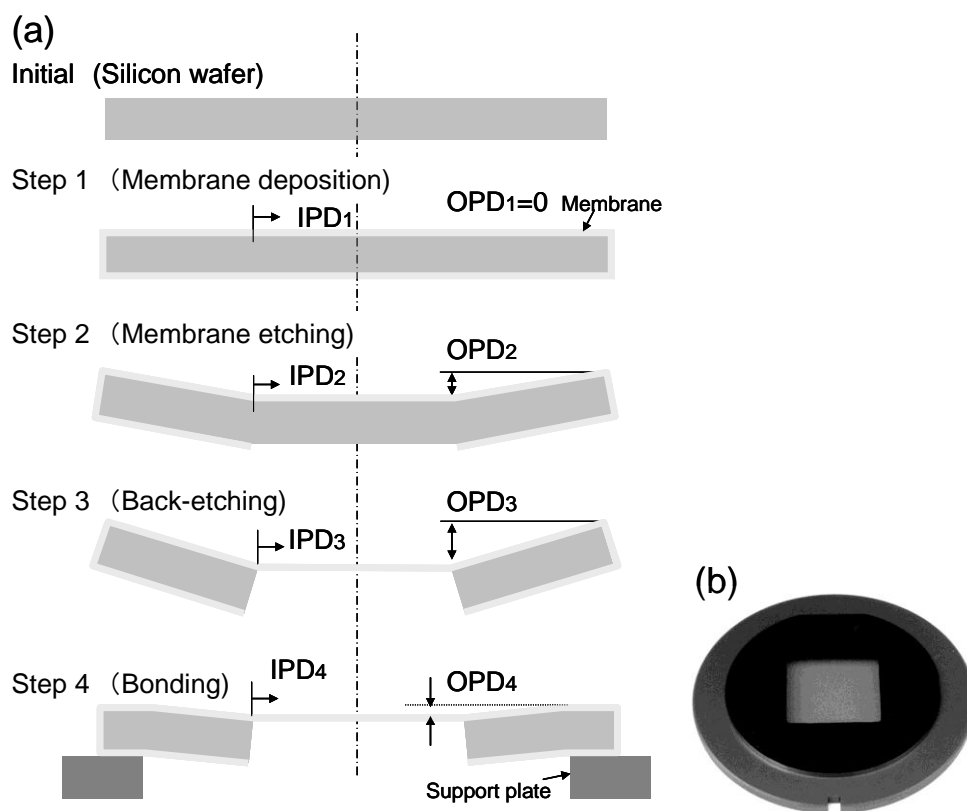


図5.1 (a) 本研究で対象としたX線マスクブランクの作製工程. 基板の反り計測に基づき吸収体応力を制御するため, 吸収体は, プロセスステップ1または2の後に成膜される.
 (b) 吸収体のないX線マスクブランク写真. 厚さ2 μm のSiCメンブレン付のSiウエハがSiCセラミクス製のサポートプレートに接合されている (Step 4後の状態に相当).

5.2. プロセスステップ毎のOPD と IPD の式の導出

5.2.1 基礎理論

メンブレン窓は一般的には正方形か長方形であるが、ここでは解析にあたり、簡単のため、四角形と面積が同一の円形のメンブレン窓を仮定する. 図5.2(a) に、正方形のメンブレン窓と正方形のサポートプレート穴を有する通常のX線マスクブランク, 図5.2(b) に、円形窓と円形穴でモデル化したX線マスクブランクの幾何形状を示す. 正方形のメンブレン窓の辺長を B とすれば、同面積の円形メンブレン窓の半径 b は、式 (5.1) で表される. 同様に、サポートプレートの四角穴の辺長 C と円形穴の半径 c の関係は、式 (5.2) で表される.

$$b = \pi^{-1/2} B, \quad (5.1)$$

$$c = \pi^{-1/2} C. \quad (5.2)$$

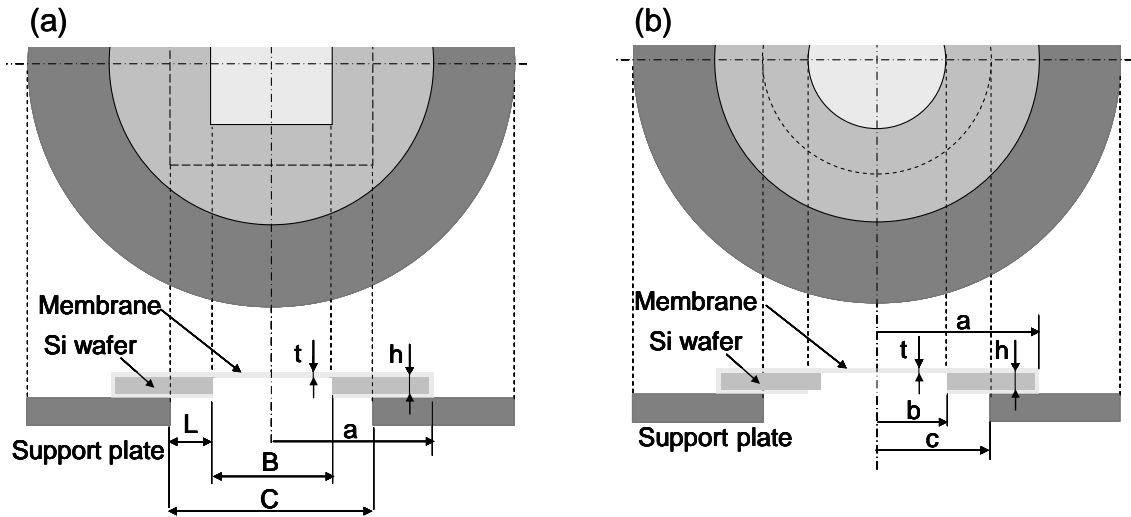


図5.2 2つの幾何形状に対するX線マスクブランク解析モデル.
(a) 正方形のメンブレン窓とサポートプレート穴の場合, (b) 円形の窓と穴の場合.

OPD は、モーメントを負荷された円板の軸対称曲げの理論から計算されるが、その基礎式は次のように与えられる [27].

$$\frac{d}{dr} \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dw}{dr} \right) \right] = 0, \quad (5.3)$$

ここで、 r は半径、 w はたわみである.

図5.3(a) に示す曲げモーメントがかけられた円板において、たわみ w と傾斜角 φ ($= dw/dr$) は、 $r = b$ で $w = 0$ 、 $r = 0$ で $\varphi = 0$ を境界条件として、式 (5.3) から次のように求められる。

$$w = -\frac{M}{2D(1+\nu)}(b^2 - r^2), \quad (5.4)$$

$$\varphi = \frac{dw}{dr} = \frac{M}{D(1+\nu)} r, \quad (5.5)$$

ここで、 M 、 D 、 ν はそれぞれ、単位長さ当りの曲げモーメント、板の曲げ剛性、ポアッソン比である。メンブレン応力による単位長さ当りの曲げモーメント M 、ウエハの曲げ剛性 D は次のように定義される。

$$M = \frac{\sigma t h}{2}, \quad (5.6)$$

$$D = \frac{E h^3}{12(1-\nu^2)}, \quad (5.7)$$

ここで、 σ 、 t はメンブレン膜の応力と厚さ、 h 、 E は、板の厚さとヤング率である。

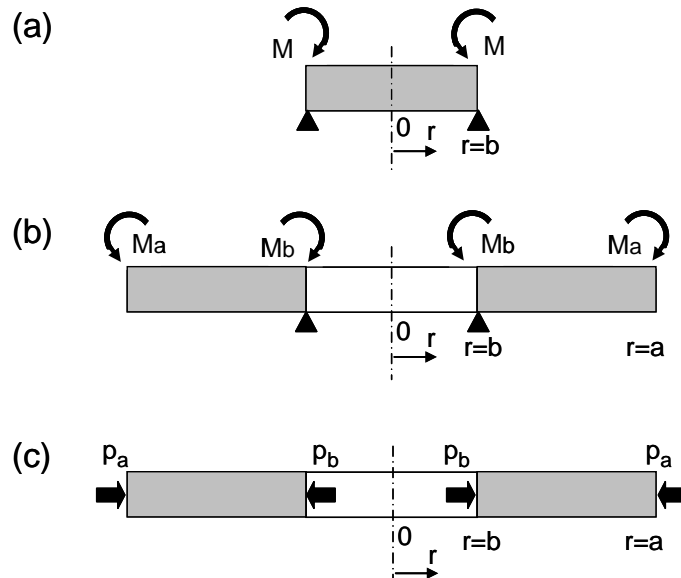


図5.3 OPD とIPDの解析のための基礎モデル. (a), (b) OPD解析用, (c) IPD解析用.

図5.3(b) に示すように、同心の円形穴を有する円板（環状板）の外端と内端に単位長さ当りの曲げモーメント M_a , M_b を印加したとき、 w と φ は、境界条件 $r = b$ で $w = 0$ のもと、式(5.3) から次のように導かれる。

$$w = \frac{1}{D(1+\nu)(a^2-b^2)} \left[b^2 M_b \left(\frac{r^2-b^2}{2} + \frac{1+\nu}{1-\nu} a^2 \ln \frac{r}{b} \right) - a^2 M_a \left(\frac{r^2-b^2}{2} + \frac{1+\nu}{1-\nu} b^2 \ln \frac{r}{b} \right) \right], \quad (5.8)$$

$$\varphi = \frac{1}{D(1+\nu)(a^2-b^2)} r \left[b^2 M_b \left(1 + \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{a^2}{r^2} \right) - a^2 M_a \left(1 + \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{b^2}{r^2} \right) \right], \quad (5.9)$$

ここで、 a は円板の半径である。

メンブレン窓端部 ($r = b$) における面内変位 u は2つの理由によって生じる。一つは、窓端部の傾きによるもので、変位 $u_{r=b}$ と歪 ε は次のように表される。

$$u_{r=b} = \varphi_{r=b} \frac{h}{2}, \quad (5.10)$$

$$\varepsilon = \frac{u_{r=b}}{b}. \quad (5.11)$$

もう一つは、メンブレンの引っ張り応力 σ によるウェハ中立面の収縮である。メンブレン応力によるウェハ中立面の収縮は、内外から静水圧 p を受ける中空円筒の変形の式を用いて計算する。図5.3(c) に示す環状板（中空円筒）の半径方向の変位は、次のように表される。

$$u = \frac{1-\nu}{E} \frac{b^2 p_b - a^2 p_a}{a^2 - b^2} r + \frac{1+\nu}{E} \frac{a^2 b^2}{(a^2 - b^2) r} (p_b - p_a), \quad (5.12)$$

ここで、 p_a , p_b は、それぞれ円筒外面および内面にかかる静水圧である。

メンブレン応力によるウェハ中立面の収縮にともなうメンブレン窓端部における歪は、式(5.11) および式(5.12) から求められる。メンブレン応力 σ は、次式により静水圧 p に変換する。メンブレンがウェハ両面に成膜されている場合、 p は2倍になる。

$$p = \frac{\sigma t}{h}. \quad (5.13)$$

以下、本項で示した基礎式に基づき、各プロセスステップにおけるOPDとIPDの計算式を導出する。

5.2.2 メンブレン成膜によるIPD (step 1)

メンブレンがウエハの両面に成膜された場合、OPDは発生しない。従って、本項ではIPDのみを考える。図5.4に示すように、ウエハ両面に引っ張り応力を有する膜が成膜されることは $2\sigma t/h (= 2p)$ の静水圧がかけられることに相当する。IPD は、式 (5.12) に $p_a = 2p$, $b = 0$ を代入することで次のように与えられる。

$$\text{IPD}_1 = \varepsilon_1 = -\frac{2(1-\nu)\sigma t}{Eh}. \quad (5.14)$$

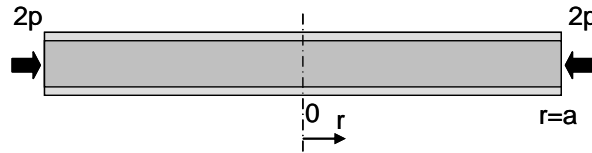


図5.4 プロセスステップ1 (メンブレン成膜) のIPD解析モデル。メンブレン応力を静水圧に変換する。

5.2.3 裏面メンブレンエッチングによるOPD と IPD (step 2)

ウエハを、裏面のメンブレンが除去された円板部 ($0 < r < b$)、および両面にメンブレンが残る環状部 ($b < r < a$) の2つの部分に分けて考える。これら2つの部分は互いに拘束しあっているが、図5.5(a) に示すように、OPDの式の導出にあたり、拘束を $r = b$ における曲げモーメント M' で表現する。

円板部分のたわみ w と 傾斜角 φ は、式 (5.4)、式 (5.5) から次のように表される。

$$w = -\frac{M - M'}{2D(1+\nu)} (b^2 - r^2), \quad (5.15)$$

$$\varphi = \frac{M - M'}{D(1+\nu)} r. \quad (5.16)$$

環状部分の w と φ は、式 (5.8)、式 (5.9) から次のように表される。

$$w = \frac{M'b^2}{D(1+\nu)(a^2-b^2)} \left(\frac{r^2-b^2}{2} + \frac{1+\nu}{1-\nu} a^2 \ln \frac{r}{b} \right), \quad (5.17)$$

$$\varphi = \frac{M'b^2}{D(1+\nu)(a^2-b^2)} r \left(1 + \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{a^2}{r^2} \right). \quad (5.18)$$

円板部分と環状部分の境界である $r = b$ における傾斜角 φ の一致から, M' は次のように求められる.

$$M' = - \frac{(1-\nu)(a^2-b^2)}{2a^2} M. \quad (5.19)$$

以上より, このプロセスステップの OPD は, ウエハ中心 ($r = 0$) とウエハ端部 ($r = a$) におけるたわみの差として, 次のように表される.

$$\begin{aligned} \text{OPD}_2 &= w_{r=a} - w_{r=0} = \frac{Mb^2}{2D} \left(\frac{1}{1+\nu} + \ln \frac{a}{b} \right) \\ &= \frac{3\sigma}{Eh^2} \left[1 - \nu + (1-\nu)^2 \ln \frac{a}{b} \right]. \end{aligned} \quad (5.20)$$

次に, IPD について考える. OPD によって生じるメンブレン窓端部 ($r = b$) における歪は, 式 (5.19) を式 (5.16) に代入し, 式 (5.10), 式 (5.11) から次のように求められる.

$$\varepsilon_{21} = - \frac{3(1-\nu)\sigma t}{Eh} \left[1 - \frac{(1-\nu)(a^2-b^2)}{2a^2} \right]. \quad (5.21)$$

中立面の収縮による歪を求める場合も, OPD と同様にウエハを2つの部分に分けて考える. ここで, 図5.5(b) に示すように, 2つの部分は互いに圧力 p' を及ぼしているとする.

円板部 ($0 < r < b$) を静水圧 $p + p'$ を受ける円筒とみなし, $r = b$ における変位は, 式(5.12) から次のように表される.

$$u_{r=b} = - \frac{1-\nu}{E} b (p + p'). \quad (5.22)$$

環状部 ($b < r < a$) は, 外周部で $2p$, 内周部で $2p + p'$ の静水圧を受ける円筒とみなし, $r = b$ における変位は, 式 (5.12) から次のように表される.

$$u_{r=b} = \frac{1-\nu}{E} \left(\frac{b^3 p'}{a^2 - b^2} - 2bp \right) + \frac{1+\nu}{E} \frac{a^2 b p'}{a^2 - b^2}. \quad (5.23)$$

式 (5.22) と式 (5.23) を等値することで, p' は次のように求められる.

$$p' = \frac{a^2 - b^2}{2a^2} (1 - \nu) p. \quad (5.24)$$

円板部における中立面収縮による歪は, 式 (5.24) を式 (5.22) に代入し, 式 (5.11) から次のように表される.

$$\varepsilon_{22} = -\frac{\sigma t(1-\nu)}{Eh} \left[1 + (1-\nu) \frac{a^2 - b^2}{2a^2} \right]. \quad (5.25)$$

以上から, このプロセスステップにおけるIPD は2つの原因によるIPDの和として, 次のように表される.

$$\text{IPD}_2 = \varepsilon_{21} + \varepsilon_{22}. \quad (5.26)$$

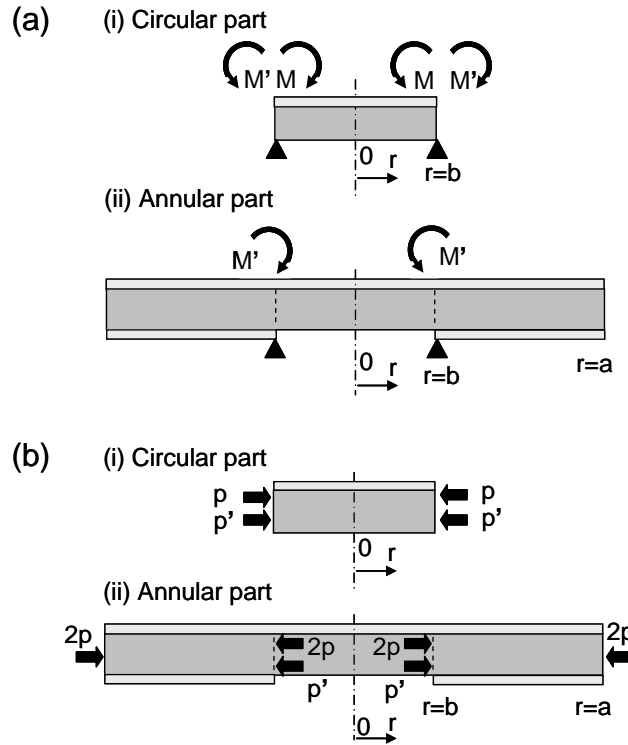


図5.5 プロセスステップ2 (メンブレンエッチング) の解析モデル. (a) OPD用, (b) IPD用.

5.2.4 バックエッチによるOPD と IPD (step 3)

図5.6(a) に示すように、バックエッチ後のウエハは、メンブレン窓端部に曲げモーメントを受ける環状板とみなすことができ、たわみ w と傾斜角 φ は、式 (5.8), 式 (5.9) からそれぞれ次のように表される。

$$w = \frac{Mb^2}{D(1+\nu)(a^2-b^2)} \left(\frac{r^2-b^2}{2} + \frac{1+\nu}{1-\nu} a^2 \ln \frac{r}{b} \right), \quad (5.27)$$

$$\varphi = \frac{Mb^2}{D(1+\nu)(a^2-b^2)} r \left(1 + \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{a^2}{r^2} \right). \quad (5.28)$$

従って、OPD ($= w_{r=a}$) は、式 (5.27) から次のように与えられる

$$\begin{aligned} \text{OPD}_3 &= \frac{Mb^2}{2D} \left(\frac{1}{1+\nu} + \frac{2}{1-\nu} \frac{a^2}{a^2-b^2} \ln \frac{a}{b} \right) \\ &= \frac{3\sigma t}{Eh^2} \left[1-\nu + \frac{2(1+\nu)a^2}{a^2-b^2} \ln \frac{a}{b} \right]. \end{aligned} \quad (5.29)$$

また、OPDによるメンブレン内の歪は、式 (5.28) で $r = b$ とし、式 (5.10), 式 (5.11) から次のように与えられる。

$$\varepsilon_{31} = - \frac{3(1-\nu)\sigma t}{Eh} \frac{b^2}{a^2-b^2} \left(1 + \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{a^2}{b^2} \right). \quad (5.30)$$

図5.6(b) に示すように、中立面の面内収縮は、内側と外側の静水圧をそれぞれ p , $2p$ として式 (5.12) から求められ、その結果、メンブレン内の歪は、式 (5.11) から次のように表される。

$$\varepsilon_{32} = - \frac{\sigma t}{Eh(a^2-b^2)} \left[3a^2 - b^2 - \nu(a^2 - b^2) \right]. \quad (5.31)$$

以上より、プロセスステップ3のIPDは、前項と同様に2つの原因によるIPDの和として、次のように表される。

$$\text{IPD}_3 = \varepsilon_{31} + \varepsilon_{32} . \quad (5.32)$$

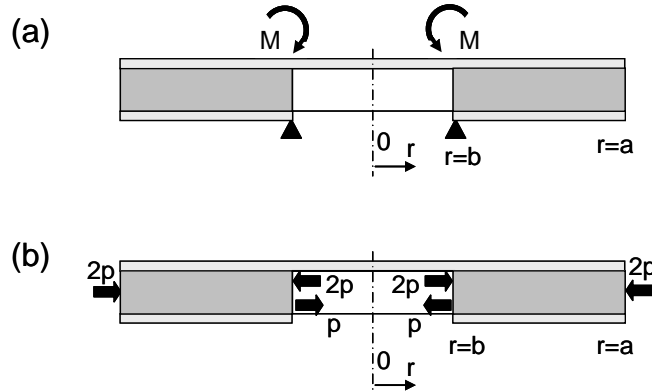


図5.6 プロセスステップ3 (バックエッチ) の解析モデル. (a) OPD用, (b) IPD用.

5.2.5 接合によるOPD と IPD (step 4)

図5.7に示すように, メンブレン応力によるモーメント M とは別のモーメント M' がサポートプレート穴の端部 ($r = c$) でウエハに印加されると考える. このプロセスステップにおけるOPDの導出にあたっては, 式 (5.8), 式 (5.9) を転用する (a を c に置き換える). M' [式 (5.9) の M_a に相当] は, $r = c$ で傾斜角 $\varphi = 0$ という境界条件のもと, 式 (5.9) から決定され, OPDは, 式 (5.8) から次のように与えられる.

$$\begin{aligned} \text{OPD}_4 &= \frac{Mb^2}{2D} \frac{2c^2 \ln(c/b) - (c^2 - b^2)}{(1-\nu)c^2 + (1+\nu)b^2} \\ &= \frac{3(1-\nu^2)\sigma t}{Eh^2} \frac{2c^2 \ln(c/b) - (c^2 - b^2)}{(1-\nu)c^2 + (1+\nu)b^2}. \end{aligned} \quad (5.33)$$

OPD によるIPDは, 式 (5.10), 式 (5.11), 式 (5.33) から次のように表される.

$$\varepsilon_{41} = -\frac{3(1-\nu)\sigma t}{Eh} \frac{c^2 - b^2}{c^2(1-\nu)/(1+\nu) + b^2}. \quad (5.34)$$

サポートプレートへの接合時, ウエハは平坦なステージに真空チャック等の手段で固定される. このとき, ウエハのOPDのみが矯正され, 中立面は伸縮しない (つまり収縮はステップ3の後と同じ) と仮定すると, IPD_4 は次のように表される.

$$\text{IPD}_4 = \varepsilon_{41} + \varepsilon_{32}. \quad (5.35)$$

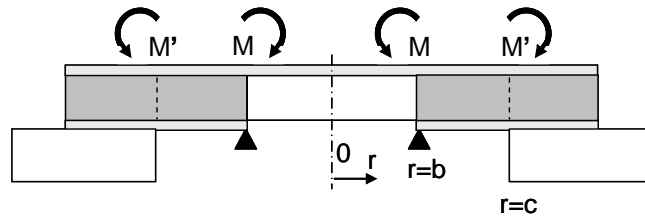


図5.7 プロセスステップ4 (接合) のOPD解析モデル.

5.3. 計算結果および考察

5.3.1 実験結果との比較

四角のメンブレン窓を円形で近似するという仮定, および導出した式の妥当性を評価するため, OPD₃ とOPD₄ の計算結果を実験結果と比較した. OPDの実測に用いたメンブレンの応力は, CVD炉の中で隣接して同時に成膜されたメンブレンの応力 (このメンブレン応力は片面の膜をすべて除去した後のウエハの反りから求めることが可能である) から推定した. ウエハ反りやバックエッチ後のOPDは, レーザスキャン平面度計を用いて計測した.

図5.8に, バックエッチ後のウエハの面外変形 (OPD₃) の計算結果と実験結果を示す. 両者は良い一致を示しており, 計算式が妥当であると考えられる.

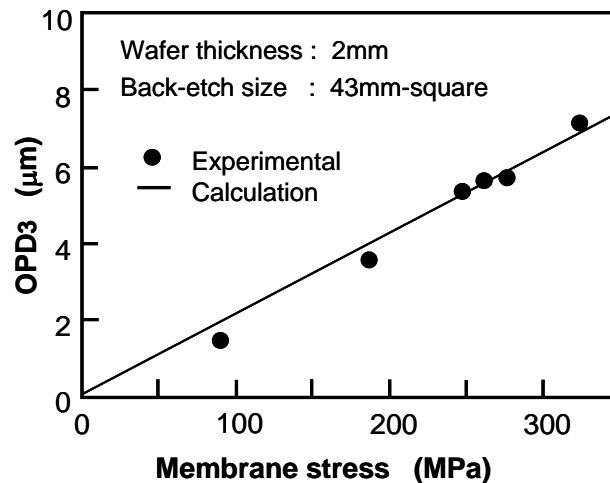


図5.8 バックエッチによるウエハ変形 (OPD₃) の計算結果と実験結果の比較.

もう一つの検証として, 接合後に生じるメンブレン面のウエハ前面からの沈み込み (OPD₄) について計算と実験の比較を行った. 実験では, バックエッチしたウエハをサポート

プレートに接着剤により室温で接合した。図5.9に、メンブレン窓の大きさとメンブレン応力が異なる3つのサンプルに対する実験結果、および対応する計算結果を示す。異なるメンブレン窓の大きさとメンブレン応力の組み合わせに対し、計算結果と実験結果は良い一致を示している。

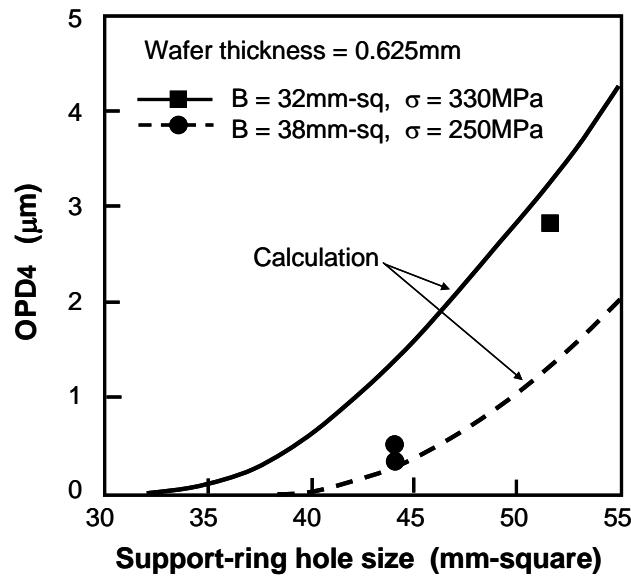


図5.9 接合後のメンブレン窓の沈み込み (OPD₄) の計算結果と実験結果の比較。

5.3.2 OPDとIPDのマスク幾何形状依存性

本項は、マスクの幾何形状やメンブレン応力とマスク変形 (OPD, IPD) の関係について一般化された知見を得ることを目的とする。5.2節で導出したすべてのOPD, IPDの式の中で、水平方向の幾何形状パラメータ (a , b , c) と垂直方向の幾何形状パラメータ (ウェハとメンブレンの厚さ; h , t) は分離して現れる。このことはOPD, IPDの幾何形状依存性を理解しやすくしている。OPD, IPDとも、メンブレン厚さ t とメンブレン応力 σ の積に比例する。ウェハ厚さ h については、OPDとIPDは、それぞれ h^2 , h に逆比例する。

典型的な条件に対してプロセスステップ毎のOPDとIPDの変化を調べた。図5.10(a), 図5.10(b)に、典型的条件: $a = 50$ mm, $h = 0.625$ mm, $B = 30$ mm ($b = 16.9$ mm), $C = 40$ mm ($c = 22.6$ mm), $t = 0.002$ mm, $\sigma = 200$ MPa に対する計算結果を示す。OPD, IPDともにバックエッチ (step 3) 後に最大となり、接合 (step 4) によって矯正されるという傾向をもつ。

接合後のIPDは、5.3.3項で議論する吸収体応力変化に関連する。また、接合後のOPDが完全にゼロになっていないことは、マスク前面の平面度の問題として後の5.3.4項で論じる。

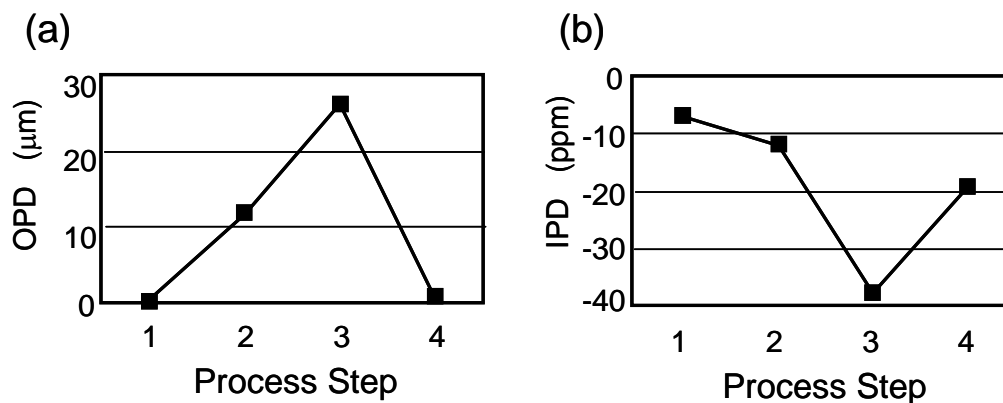


図5.10 典型的な条件に対するプロセスステップ毎の(a) OPD と (b) IPD の計算結果。
 $a = 50 \text{ mm}$, $h = 0.625 \text{ mm}$, $B = 30 \text{ mm}$ ($b = 16.9 \text{ mm}$), $C = 40 \text{ mm}$ ($c = 22.6 \text{ mm}$),
 $t = 0.002 \text{ mm}$, $\sigma = 200 \text{ MPa}$.

図5.11に、ウェハ直径100 mm, 厚さ0.625 μm, メンブレン応力200 MPaの場合のOPD₂とOPD₃を, 正方形のメンブレン窓の辺長に対して計算した結果を示す。両者ともメンブレン窓が大きくなるとともに急激に大きくなる。この条件では, OPD₂ と OPD₃の比は, 広いメンブレン窓の領域でおよそ0.4である。

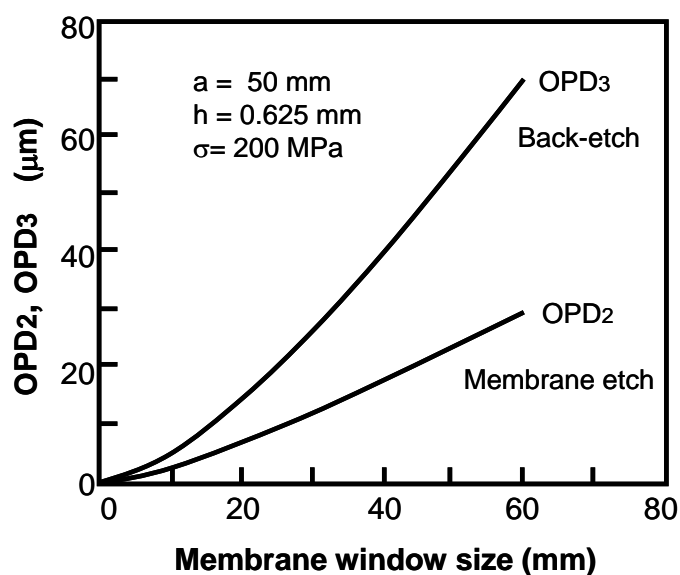


図5.11 メンブレンエッチングによるOPD₂およびバックエッチによるOPD₃の計算結果。

5.3.3 吸収体応力変化とその補償に関する考察

5.3.2項で、典型的な条件に対するプロセスステップ毎のIPD変化を示した [図5.10 (b)]. 吸収体は先に述べたようにステップ1か2の後に成膜される. 接合後のIPD (負値) の絶対値は, ステップ1および2の後のそれらの値より大きい. 従って, 吸収体は接合後の段階で成膜時より圧縮されることを意味する. 従って最終的にゼロ応力の吸収体を得るには, 成膜後の応力制御時に引っ張り側の応力補償が必要ということになる. 必要な応力補償値 $\Delta\sigma$ は次のように表される.

$$\Delta\sigma = E_a [(IPD_1 \text{ or } IPD_2) - IPD_4], \quad (5.36)$$

ここで, E_a は吸収体のヤング率であり, 典型的には400 GPaである. 式中の IPD_1 と IPD_2 は, 吸収体成膜直前のプロセスステップに応じて選択する. 図5.10に示した典型的条件では, IPD_1 , IPD_2 , IPD_4 は, それぞれおよそ -7, -12, -19 ppmである. これらの値を式(5.36) に代入することで, 必要な応力補償値は, 成膜がステップ1, 2の後に行われる場合に対し, それぞれ4.8 MPa, 2.8 MPa と見積もることができる. 必要な応力補償値はサポートプレート穴が大きくなるとともに大きくなり, $C = 72.6$ mm (直径82 mmに相当) では, 成膜がステップ1, 2の後に行われる場合に対し, 7.9 MPa, 6.0 MPa と大きくなる. この観点および次の5.3.4項に述べる理由から, 大きなサポートプレート穴は不適切であるといえる.

5.3.4 マスク前面の平面度に関する考察

図5.1に模式的に示したように, メンブレンの引っ張り応力により接合後のメンブレン窓はウエハ前面から沈み込んでいる [28]. PXLにおいてより高い解像度を得るためには, 数 μm レベルのギャップでの露光が要求される. また, マスク前面が平坦でない場合, 露光時のステップ移動の際にメンブレン周りに発生する圧力差によりメンブレンが振動し, 露光前の静定時間が長くなるという問題が発生するため, 沈み込みを抑制する必要がある.

図5.12 に, PXLで一般に用いられてきた穴の直径が82 mmのサポートプレート [29,30] の場合について, メンブレン応力をパラメータとして, OPD_4 と正方形のメンブレン窓の辺長の関係を示す. OPD_4 はメンブレン窓の大きさが25–30 mmのあたりにピークをもち, 100 MPa

という比較的小さなメンブレン応力に対しても、最大値は3 μm と大きい。さらに、300 MPaというより大きなメンブレン応力に対するOPD₄ は約10 μm と、X線露光時のマスク-ウェハ間ギャップ程度に大きくなり受容できない。メンブレン窓の大きさをサポートプレート穴の大きさに近づける（つまり、メンブレン窓を露光パターン領域よりずっと大きくする）ことでOPD₄を低減することが可能である。しかしこの方策は吸収体エッチングによるパターン位置歪を大きくする原因となり、工程中のマスク破損の危険性も増す。結局、ARPA-NIST US standard形状のX線マスクにおける82 mmというサポートプレート穴径は不適切であると結論される。ウェハとサポートプレートを固定し接合時に外力を加えることによってX線マスク形状を凸型にしてOPD₄ を抑制するという方法が提案されているが[31]、マスクの強制変形による吸収体応力の変化は明確でない。OPD₄ を制御する最も簡単な方法はサポートプレートの穴の大きさをメンブレン窓の大きさに近づけることである。

図5.13 に、OPD₄ とウェハのひさし状の部分の長さ $L [= (C-B) / 2]$ の関係を、種々のメンブレン窓の大きさに対して示す。 L が5 mm より小さいとき、300 MPa という大きなメンブレン応力に対しても、OPD₄ は1 μm 以下に抑制されることがわかる。

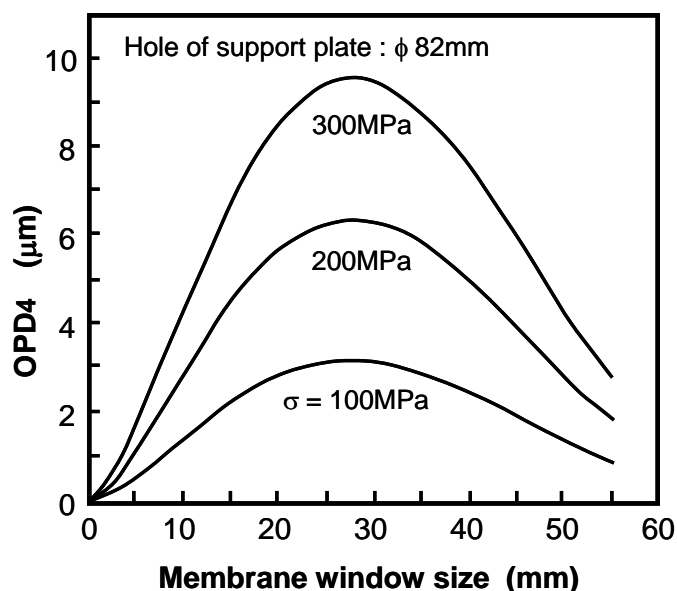


図5.12 メンブレン応力 (σ) をパラメータとしたメンブレン窓の沈み込み (OPD₄) と正方形メンブレン窓の辺長 (B) の関係 (直径82 mmの穴を有するサポートプレートの場合)。

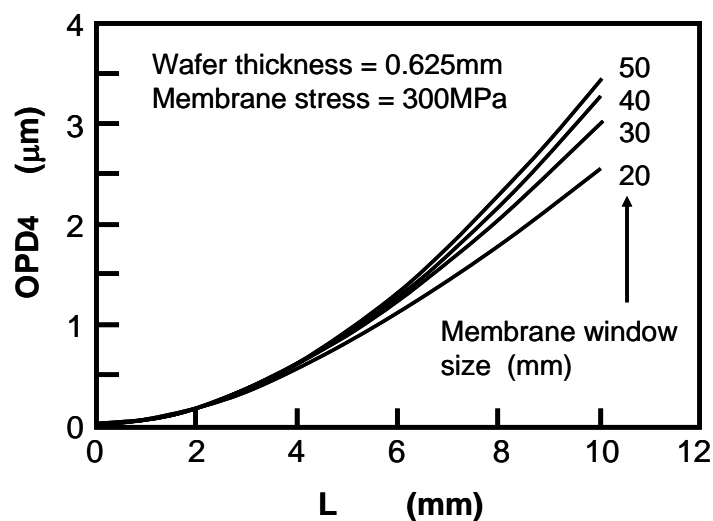


図5.13 正方形メンブレン窓の辺長(B)をパラメータとしたメンブレン窓の沈み込み (OPD₄) とウエハのひさし状部の長さ (L) の関係. Lは正方形のサポートプレート穴とメンブレン窓の辺長の差の1/2. (メンブレン応力が300 MPaの場合).

5.4. 結論

低応力吸収体と平坦なマスク形状を得ることを目的とし、X線マスクブランクの面外変形 (out-of-plane deformation, OPD) および 面内変位 (in-plane displacement, IPD) の理論解析を行った. 得られた結論を以下に示す.

1. メンブレン成膜, メンブレンエッチング, バックエッチ, 接合を順次行うX線マスク作製工程に対し上記プロセスステップ毎の面外変形OPDと 面内変位IPDを与える式を, 円板の軸対称曲げの理論, および静水圧を受ける円筒の歪理論を用いて導出した.
さらに, 導出した計算式の妥当性を検証するため, バックエッチ後および接合後のOPDの計算結果を実測値と比較した. 計算結果と実験結果は良い一致を示し, 導出した計算式により, X線マスクブランクの幾何条件と変形の関係を, 一般化して求めることが可能となった.
2. 典型的な条件に対して, 接合後のマスクブランク上で吸収体応力をゼロにするために必要な応力補償値を計算した. メンブレン裏面エッチングの後に吸収体成膜を行う場合, メ

ンブレン応力200 MPa, メンブレン窓サイズ30 mm角, サポートプレート穴サイズ40 mm角の条件に対し, 約3 MPaの応力補償が必要である.

3. X線マスクブランク前面を平坦化するための指針を得るため, Siウエハ前面からのメンブレン部の沈み込みとマスク幾何形状, メンブレン応力の関係を調べた. 従来から標準形状 (ARPA-NST US standard) として提案されてきたサポートプレート形状では, 許容できないレベルの沈み込みが生じることを明らかにするとともに, 沈み込みを抑制し, 1 μm 以下の平面度を得るためには, 四角メンブレン窓の辺長と四角サポートプレート穴の辺長の差を10 mm以下にすればよいことを示した.

引用文献

- [1] D. L. Spears and H. I. Smith, "X-ray lithography: A new high resolution replication process," *Solid State Technol.*, Vol. 15, pp. 21-26, 1972.
- [2] H. I. Smith, M. L. Schattenburg, "X-ray lithography from 500 to 30 nm: X-ray nanolithography," *IBM J. Res. Dev.* Vol. 37, pp. 319-329, 1993.
- [3] T. Kitayama, K. Itoga, Y. Watanabe, and S. Uzawa, "Proposal for a 50 nm proximity x-ray lithography system and extension to 35 nm by resist material selection," *J. Vac. Sci. Technol. B* Vol. 18, pp. 2950-2954, 2000.
- [4] H. Sumitani, M. Suita, S. Mitsui, H. Aoyama, K. Fujii, H. Watanabe, T. Taguchi, and Y. Matsui, "Evaluation of new x-ray stepper, the XRA," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 19, pp. 2448-2454, 2001.
- [5] E. W. Becker, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer, H. Betz, A. Heuberger, S. Pongratz, W. Glashauser, H. J. Michel, and R. Siemens, "Production of Separation-Nozzle Systems for Uranium Enrichment by a Combination of X-Ray Lithography and Galvanoplastics," *Naturwissenschaften*, Vol. 69, pp. 520-523, 1982.
- [6] E. W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, and D. Münchmeyer, "Fabrication of microstructures with high aspect ratios and great structural heights by synchrotron radiation lithography, galvanofforming, and plastic moulding (LIGA process)," *Microelectron. Eng.* Vol. 4, pp. 35-56, 1986.
- [7] Y. Utsumi, T. Kishimoto, T. Hattori, and H. Hara, "Large-area x-ray lithography system

- for LIGA process operating in wide energy range of synchrotron radiation,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, pp. 5500-5504, 2005.
- [8] S. Achenbach, M. Boerner, S. Kinuta, W. Bacher, J. Mohr, V. Saile, and Y. Saotome: “Structure quality in deep X-ray lithography applying commercial polyimide-based masks,” *Microsyst. Technol.*, Vol. 13, pp. 349-353, 2007.
- [9] S. Kinuta, Y. Saita, M. Kobayashi, M. Boerner, V. Saile, and S. Hosaka: “Polyimide-based X-ray masks with advanced performance of pattern accuracy and thermal stability,” *Microsyst. Technol.*, Vol. 16, pp. 1299-1302, 2010.
- [10] T. Ono and M. Esashi, “Subwavelength Pattern Transfer by Near-Field Photolithography,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 37, pp. 6745-6749, 1998.
- [11] T. Yamaguchi and N. Mizutani, Japan Unexamined Patent Application, 2007-250932.
- [12] K. Marumoto, H. Yabe, S. Aya, K. Kitamura, K. Sasaki, and K. Kise, “Fabrication of x-ray masks for giga-bit DRAM by using a SiC membrane and W-Ti absorber,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 14, pp. 4359-4362, 1996.
- [13] Yoh-Ichi Yamaguchi, Norimichi Annaka, Tsutomu Shoki, Isao Amemiya, Hiroyuki Nagasawa, Hiroyuki Kosuga, and Osamu Nagarekawa, “Properties of SiC Film As X-Ray Mask Membrane,” *MRS Proc.*, Vol. 306, pp. 197-210, 1993.
- [14] T. Shoki, Y. Yamaguchi, N. Annaka, and I. Amemiya, “Optical properties of polycrystalline β -SiC membrane for x-ray mask,” *Proc. SPIE*, Vol. 2254, pp. 313-319, 1994.
- [15] K. Marumoto, H. Yabe, Y. Matsui, H. Yamashita, and N. Kikuchi, “Fabrication of Diamond Membranes for X-Ray Masks by Hot-Filament Method,” *Jpn. J. Appl. Phys.*,

Vol. 31, pp. 4205-4209, 1992.

- [16] H. Yoshikawa, N. Kikuchi, H. Yamashita, Y. Matsui, and K. Marumoto, "Application of Diamond Films for Membrane of X-Ray Lithography," Proc. 2nd Int. Conf. Application of Diamond Films and Related Materials, Tokyo, pp. 445-450, 1993.
- [17] K. Marumoto, H. Yabe, S. Aya, K. Kise, S. Tanji, and N. Minami, "Highly stiff x-ray mask blank with heat resistance and inertness to chemicals," Proc. SPIE, Vol. 2793, pp. 188-197, 1996.
- [18] G. G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis," Proc. R. Soc. London. Ser. A, Vol. 82, pp. 172-175, 1909.
- [19] K. Marumoto, H. Yabe, S. Aya, K. Kise, and Y. Matsui, "Total evaluation of W-Ti absorber for x-ray mask," Proc. SPIE, Vol. 2194, pp 221-230, 1994.
- [20] T. Shoki, R. Ohkubo, T. Sakurai¹, T. Kawahara, N. Annaka¹, H. Yabe, and S. Aya, "An Ultralow Stress Ta₄B Absorber for X-Ray Masks," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 7586-7590, 1997.
- [21] K. Kitamura, H. Yabe, K. Sasaki, S. Ami, K. Kise, S. Aya, and K. Marumoto, "A Principle of Deposition of Ultra Low and Uniform Stress Absorber for X-Ray Mask," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 7575-7579, 1997.
- [22] H. Okuyama, Y. Yamashita, K. Marumoto, H. Yabe , Y. Matsui, Y. Yamaguchi, T. Shoki, and H. Nagasawa, "Synchrotron irradiation stability of x-ray masks utilizing stress-free W-Ti absorbers and SiC membranes," Proc. SPIE, Vol. 2194, pp. 144-152 , 1994.
- [23] K. Kitamura, H. Yabe, S. Ami, K. Kise, S. Aya, K. Marumoto, and S. Satoh, "Stress

- stability of W-Ti x-ray absorber in patterning process,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, pp. 7080-7083, 1999.
- [24] M. Tuda, M. Kinugawa, H. Ootera, and K. Marumoto, “A New Cleaning Technique for X-Ray Masks in Alkaline Solutions by Direct Control of Electrochemical Potential,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39, pp. 6923-6930, 2000.
- [25] D. Laird and R. Engelstad, “Predicting out-of-plane distortions during X-ray mask fabrication,” Microelectron. Eng., Vol. 30, pp. 223-226, 1996.
- [26] R. Engelstad, E. Lovell, G. Dicks, A. Fisher, and R. Tejeda, “Modeling and simulation of membrane distortions in Next Generation Lithography (NGL) masks,” Microelectron. Eng., Vol. 46, pp. 23-26, 1999.
- [27] S. Timoshenco and S. Woinowsky-Krieger, *Ita to Sheru no Riron* (Theory of Plates and Shells) (Brain Tosho, Tokyo, 1981) p. 47 [in Japanese].
- [28] K. Marumoto, H. Yabe, S. Aya, K. Kise, S. Ami, K. Sasaki, H. Watanabe, K. Itoga, and H. Sumitani, “Fabrication of high resolution x-ray masks using diamond membrane for second generation x-ray lithography,” J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 21, pp. 207-213, 2003.
- [29] A. C. Chen and J. R. Maldonado, “Elastic deformation of x-ray lithography masks during anodic bonding,” Microelectron. Eng., Vol. 17, pp. 199-202, 1992.
- [30] D. L. Laird, M. F. Laidon, and R. L. Engelstad, “Practical considerations in x-ray mask mounting methodology,” J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 11, pp. 2953-2957, 1993.
- [31] Eric P. Cotte, R. L. Engelstad, E. G. Lovell, and C. J. Brooks, “Predicting mechanical distortions in x-ray masks,” Proc. SPIE, Vol. 3676, pp. 429-440, 1999.

第6章

洗浄による吸収体応力変化の評価と 新しい洗浄方法の開発

第2章では、WTiN吸収体が応力制御性、および応力安定性に優れた材料であることを、第3章では、吸収体応力の面内均一性の改善方法を示した。さらには、吸収体応力が後続工程で変化する問題に取り組み、第4章では吸収体エッチングによって露出する側壁に起因する歪を、第5章では、バックエッチやサポートプレートへの接合による吸収体応力の変化を明らかにした。パターン形成の原器であるX線マスクは無欠陥でなければならず、X線マスク作製工程には複数回の洗浄工程が含まれる。従って、WTiN吸収体を用いたX線マスクの実用化にとって、WTiN吸収体の応力が洗浄に対して安定であることが必要である。本章では、洗浄によるWTiN吸収体の応力変化について実験的に明らかにするとともに、応力変化を生じない新しい洗浄方法の開発に取り組んだ。

6.1 序論

X線マスクには、パターン寸法精度、パターン位置精度に加えて無欠陥であることが求められる。第2章から第4章において、アモルファス WTiN 吸収体膜が十分な応力制御性と応力安定性を備えていることを示した [1–3]。WTiN 吸収体を用いた X 線マスクは PXL 技術の実用化に向けた露光実験にも適用されたが [4–6]、パターン寸法や吸収体応力変化を生じない洗浄方法については未解決の課題として残されている。タングステン (W) やタングステン窒化物 (WN_x) 膜から粒子や高分子性の残渣を除去するのに、ULSI 工程では一般的に、 $pH = 10\text{--}12$ のアルカリ溶液が使用されている [7]。W は、Ta や Ta 合金からなる

X 線マスク用吸収体材料 [8–10] などとは対照的に, 図 6.1 に示すように, $\text{pH} > 4.1$ で水溶液に溶解することが知られている [11]. WTiN 吸収体を用いた X 線マスクについても, 洗浄時の表面エッチングによる吸収体応力変化によって, パターン位置精度が劣化することが懸念される. 従って, 無欠陥で高精度な X 線マスクの実現には, WTiN 吸収体の新しい表面洗浄方法の開発が必要である.

本章では, アルカリ洗浄による WTiN 吸収体の応力変化について実験的に明らかにするとともに, 新たに開発した電気化学的表面洗浄 (electrochemical surface cleaning, ECSC) 法について述べる. 最初に, 従来のアルカリ洗浄における WTiN 吸収体の表面エッチング量および応力変化を実験的に調べ, 応力変化の原因を明らかにする. 次いで, ECSC 法における WTiN の表面エッチング量, 応力変化および種々の付着粒子に対する除去効率を従来洗浄法と実験的に比較した. ここで, 洗浄液に浸漬したときの WTiN の表面エッチング量は, 水晶天秤 (quartz crystal microbalance, QCM) センサを用い, その場 (in-situ) 計測した.

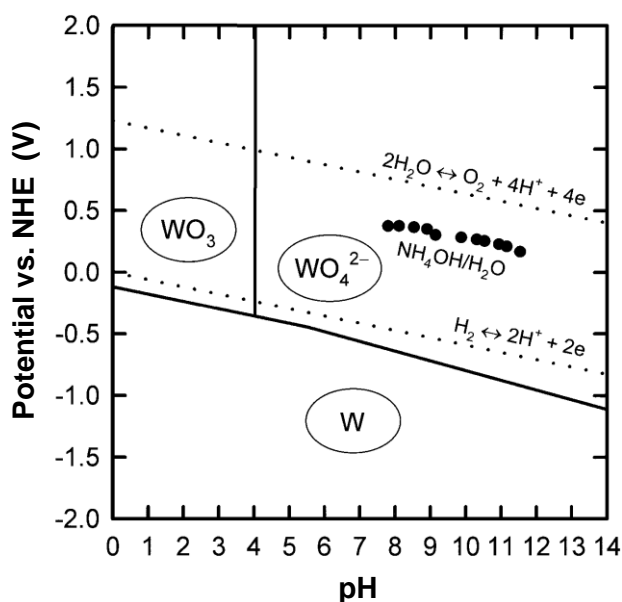


図 6.1 タングステン (W)–水系の電位– pH 平衡状態図 (25°C). 電位は標準水素電極 (NHE) に対するもの. 黒丸は $\text{pH} = 7\text{--}11$ で計測された $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ の酸化還元電位. W の表面は $\text{pH} > 4.1$ で水溶液に溶解し, 一方 $\text{pH} < 4.1$ の酸の中では, WO_3 で不動化する.

6.2 実験

6.2.1 実験装置と実験方法

図 6.2 に, ECSC 実験装置の模式図を示す. $0.1\ \mu\text{m}$ のフィルタを通して洗浄液を循環する回路, および 3 つの電極 (作用電極, 対向電極, 参照電極) を備えた浸漬槽が, クラス 1 の局所清浄環境内に設置されている. 4 インチ Si ウエハ上に成膜されたアモルファス WTiN が作用電極としてアルカリ水溶液中に浸漬され洗浄される. 対向電極は白金 (Pt) で被覆された Ti 板, 参照電極は飽和 KCl 水溶液に浸漬された銀-塩化銀電極 (Ag/AgCl 電極) である. アルカリ水溶液は, 電子グレードのアンモニア水 (NH_4OH) と脱イオン水からなる. 3 電極は WTiN 膜からなる作用電極の電位を制御するためポテンシオスタットに接続される. 溶液と接触する WTiN の面積は約 $38\ \text{cm}^2$, 作用電極-対向電極間距離は $6\ \text{cm}$ である.

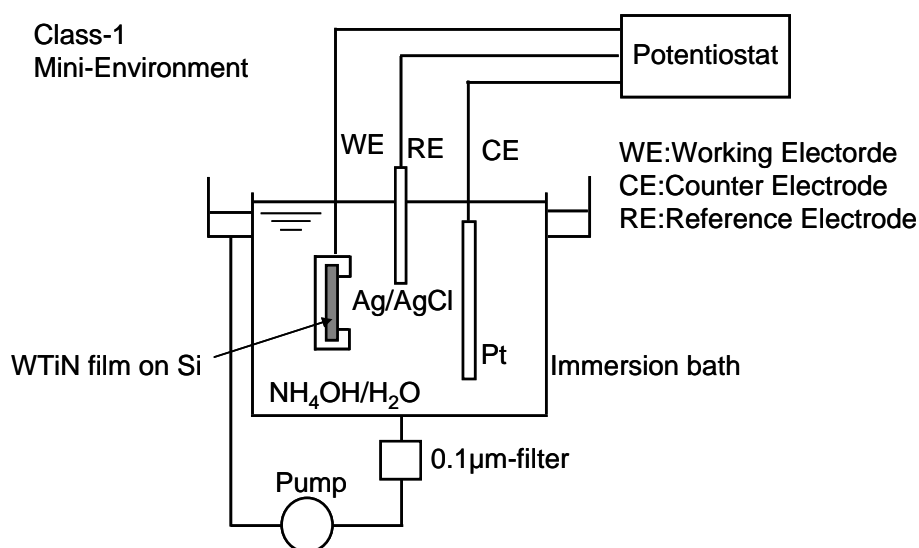


図 6.2 電気化学的洗浄 (ECSC) 実験装置. $0.1\ \mu\text{m}$ のフィルタを通した循環をもち, 3 つの電極 (作用電極 WE, 対向電極 CE, 参照電極 RE) を備えた浸漬槽が, クラス 1 の局所清浄環境に設置される. 4 インチ Si ウエハ上に成膜されたアモルファス WTiN が作用電極として NH_4OH と脱イオン水からなるアルカリ水溶液中に浸漬され, ポテンシオスタットにより WTiN の電位が制御される.

本章の実験では, 1wt%Ti-W ターゲットと Ar/N_2 動作ガスを用いた DC マグネトロンスパッタ法により, 圧力 $7\ \text{mTorr}$ で, 厚さ $300\ \text{nm}$ の WTiN 膜を成膜した [2,3]. ターゲットに印加される DC パワーは $3\text{--}4\ \text{W}/\text{cm}^2$ で, WTiN の成膜速度は約 $10\ \text{nm}/\text{min}$ である. 成膜後, 低応

力化のため N₂ 雰囲気, 温度 200–300°C でアニールした. WTiN 膜はアモルファス構造を有し, N 含有量は 10 mol% 程度である.

洗浄実験は室温 (約 23°C) で行い, NH₄OH 水溶液の pH を 7–11 の範囲で変化させた. WTiN 膜の NH₄OH 水溶液への浸漬時間は特に明記しない限り 10 分である (いくつかの実験では 300 分まで長い場合がある). 作用電極 (WTiN 膜) の表面電位 V_s は, Ag/AgCl 参照電極に対して –2.0 V から 0.5 V の範囲で変化させた.

洗浄効果は, 表 6.1 に示す単分散ポリスチレン球 (PSL), 単分散シリカ球, アルミナ粒子, 空气中粒子を, 約 500–2000 個付着させた WTiN 膜を用いて評価した. WTiN 膜上の粒子数は, 検出感度 0.2 μm のパーティクルカウンタ (LS-5000, 日立製作所製) で洗浄前後に計測した. 洗浄後, WTiN 膜を室温で 10 分間, 0.1 μm でフィルタリングされた脱イオン水でリンスし, 最後にスピン乾燥機で乾燥した. 粒子除去効率 R は次式で定義される.

$$R(\%) = \frac{N_{\text{before}} - N_{\text{after}}}{N_{\text{before}}} \times 100, \quad (6.1)$$

ここで, N_{before} , N_{after} は, それぞれ洗浄前後の WTiN 膜上の粒子数である.

表 6.1 本研究で用いた粒子.

Pollution source	Particle diameter (μm)
PSL (polystyrene latex)	0.21
↑	0.31
↑	0.51
Silica latex	0.47
Alumina powder	0.3-10
Environmental air	> 0.2

WTiN 膜の応力変化は静電センサ用いた応力評価装置 (WS-5000, NTT-AT 製) [2,3] で計測した. 応力計測範囲は, 4 インチウエハの中央 3 インチ角の領域である. 応力変化の計算において, 膜厚は初期値 $d_0 = 300 \text{ nm}$ で一定とした. さらに, 洗浄後の WTiN 表面を X 線光電子分光装置 (XPS) と原子間力顕微鏡 (AFM) で評価した.

6.2.2 その場エッチング量計測

図 6.3 に示す QCM (HQ-101B, 北斗電工製) を備えた小型の 3 電極セル (容積 30 ml) を用いて, WTiN 膜の NH_4OH 水溶液浸漬中のエッチング深さ (エッチング速度) のその場計測を行った. 作用電極は直径 1.4 cm, 厚さ 300 nm の WTiN 膜で, QCM の AT カットされた石英板の上面に成膜した. 成膜, アニール条件は, 前の 6.2.1 項と同様である. 対向電極は Pt 巻線, 参照電極は Ag/AgCl 電極である. 3 電極は QCM の高周波振動を除くためローパスフィルタを介してポテンシオスタットに接続した.

NH_4OH 水溶液中での WTiN 膜の質量減少は QCM の周波数変化として連続的に観測される. WTiN の質量変化 Δm は, QCM の周波数変化 ΔF から, 次のように表される [12, 13].

$$\Delta F = - \left(\frac{2F_0^2}{S_e \sqrt{E\rho}} \right) \Delta m, \quad (6.2)$$

ここで, F_0 は初期周波数 ($F_0 = 6 \text{ MHz}$), S_e は電極表面積 ($S_e = 1.54 \text{ cm}^2$), E と ρ は, それぞれ石英のヤング率 ($E = 2.947 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$) と密度 ($\rho = 2.638 \text{ g/cm}^3$) である. 膜と石英の質量比は 2%より小さく, 本実験での上式の適用は妥当である [12,13]. また, 質量計測感度は $12.3 \text{ ng / (Hz} \cdot \text{cm}^2)$ で, 1 原子層に相当する値である. エッチング深さは, 質量変化 Δm と WTiN 膜の密度から求められる. 膜密度は触針式膜厚計で計測した膜厚とマイクロ天秤で計測した膜質量から求めた初期密度 16.2 g/cm^3 で一定とした.

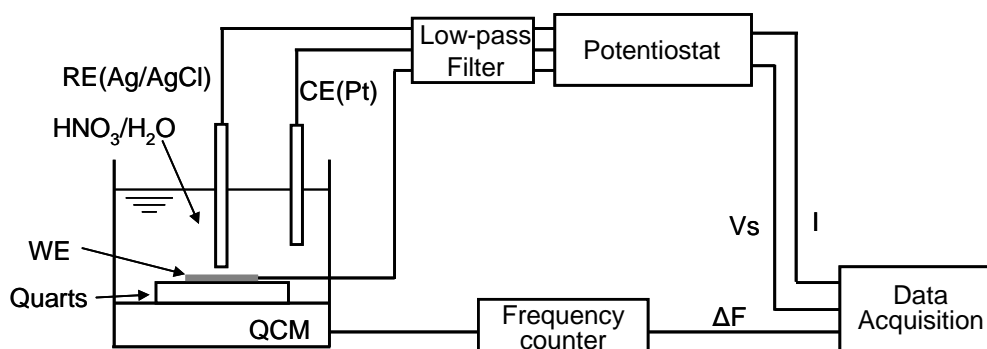


図 6.3 WTiN 膜のエッチング深さのその場計測装置.

6. 3 結果と考察

6.3.1 従来の表面洗浄法

図 6.4(a), 図 6.4(b), 図 6.4(c) に, 異なる pH の NH_4OH 水溶液を用いて WTiN 膜を洗浄した場合の $0.51\text{ }\mu\text{m}$ -PSL 球の除去効率, 洗浄前後の応力変化, エッチング深さを示す.

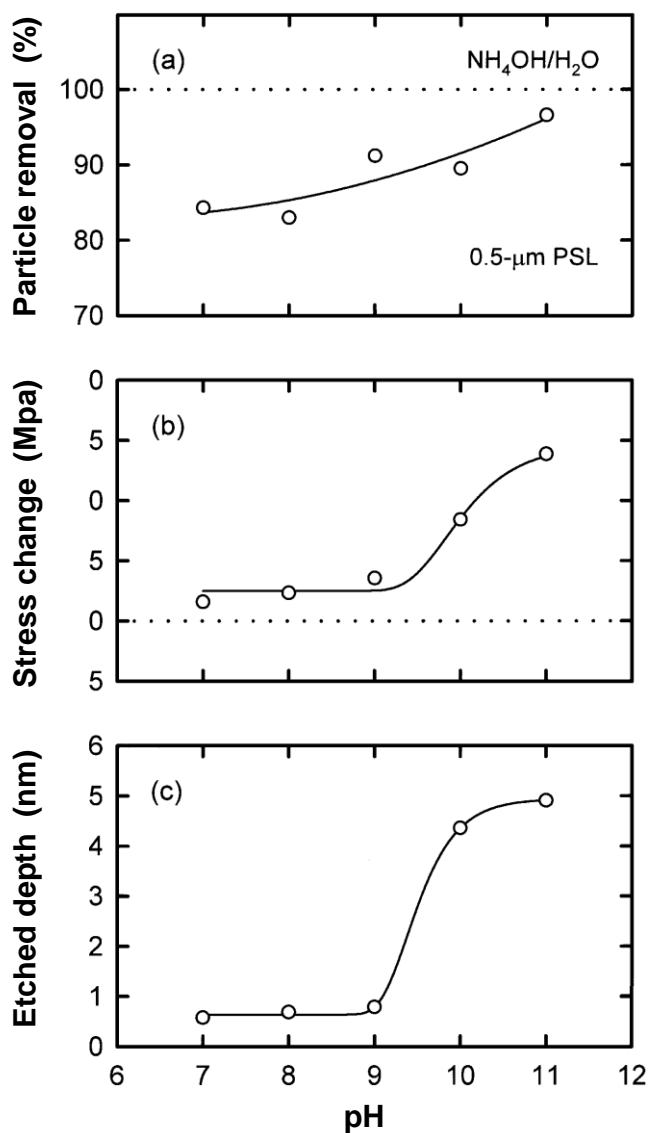


図 6.4 異なる pH の NH_4OH 水溶液を用いた WTiN 膜の従来アルカリ洗浄における, (a) $0.5\text{ }\mu\text{m}$ -PSL 球に対する除去効率, (b) 洗浄前後の膜応力変化, (c) エッチング深さ. (a),(b) は図 6.2 の装置, (c)は図 6.3 の装置で実験した.

洗浄液の pH が 7 から 11 に増すとともに除去効率は約 80%から 95%に向上する. 高 pH のアルカリ溶液中では, 粒子, 膜表面ともに負のゼータ電位を示すことが知られている [14]. このことにより膜表面-粒子間に電気的な反発力が生じ, その結果高い除去効率が得られるものと考えられる. しかしながら, pH の上昇に伴い, 応力変化は 1 MPa から 15 MPa に, エッチング深さは 0.5 nm から 5 nm に増大する. 両者の pH 依存性は, pH = 9–10 で急激に上昇するという点で似ている. 以上の結果から, 従来のアルカリ洗浄は X 線マスク用の WTiN 吸収体膜の洗浄には適用できないことがわかる. 従来洗浄法で生じる大きな応力変化の原因を明らかにするため, エッチング深さと応力変化の関係をさらに詳細に調べた.

図 6.5(a), 図 6.5(b) に, pH = 11 の NH_4OH 水溶液への浸漬時間に対する WTiN 膜の応力変化とエッチング深さを示す. このとき WTiN 膜は電氣的に浮遊状態にある. 図 6.5(a) に示すように, WTiN 膜の応力は浸漬後急激に引っ張り側に变化する. 応力変化は 10 分後に約 24 MPa で最大となり, その後徐々に圧縮側に变化していく.

一方, 図 6.5(b) に示すエッチング深さの経時変化の結果から, 浸漬初期に深さ 1 nm まで 16 nm/min という大きな速度のエッチングが生じ, その後 0.4 nm/min の一定速度でエッチングが進むことがわかる. このことから, WTiN の表面にアルカリ溶液で容易にエッチングされる厚さ 1 nm の層が存在すると考えられる.

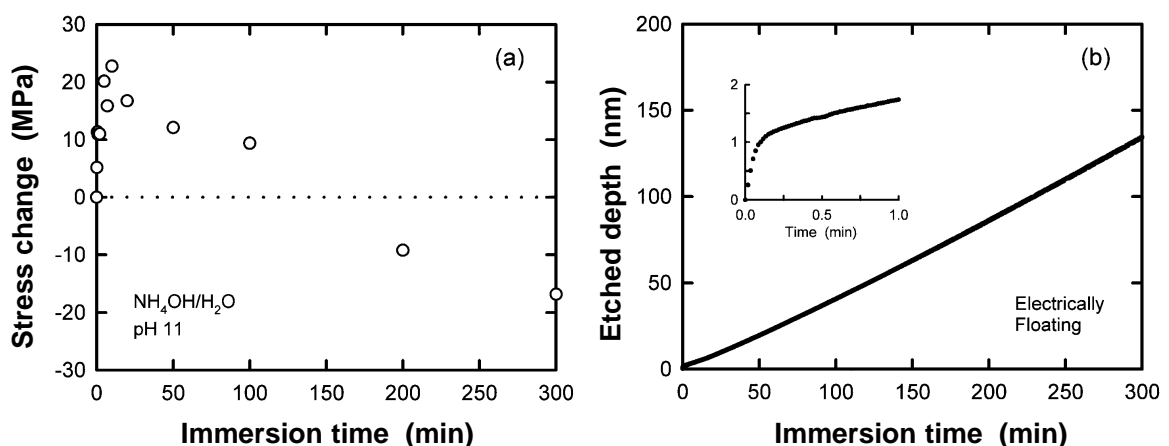


図 6.5 pH = 11 の NH_4OH 水溶液に浸漬した WTiN 膜の (a) 応力変化, および (b) エッチング深さの浸漬時間依存性. (a)は図 6.2 の装置, (b)は図 6.3 の装置で実験した.

図 6.5(a), 図 6.5(b) に示す応力とエッチング深さの経時変化から, WTiN 吸収体の内部応力分布が計算できる. 応力変化 P とエッチング深さ η の関係は次のように表される.

$$P(\eta) = \frac{1}{d_0} \int_0^{d_0-\eta} \sigma(z) dz - \frac{1}{d_0} \int_0^{d_0} \sigma(z) dz, \quad (6.3)$$

ここで, $d_0 (= 300 \text{ nm})$ は初期膜厚, z は WTiN/Si 界面からの距離, σ は局所応力である.

これを η で微分して, 次式が得られる.

$$\sigma(\eta) = -d_0 \frac{dP(\eta)}{d\eta}. \quad (6.4)$$

図 6.5(a) と図 6.5(b) から求めた応力変化 P とエッチング深さ η の関係を図 6.6 に示す. 図中実線は最小自乗法によるフィッティング結果である. このフィッティング結果を用いて, 式 (6.4) から洗浄前の WTiN の内部応力分布が求まる. その結果を初期表面からの距離を横軸に図 6.7 に示す. 深さ 5 nm 程度までの表面領域は高い圧縮応力を持ち, 最表面では 2.5 GPa におよぶ. 一方, 5 nm より深い残りの大部分は数 10 MPa の引っ張り応力を示す. つまり, 低応力 WTiN 膜は, 上記 2 つの圧縮応力と引っ張り応力の釣り合いによるものであり, 表面がわずかにエッチングされるだけで膜応力は大きく変化する.

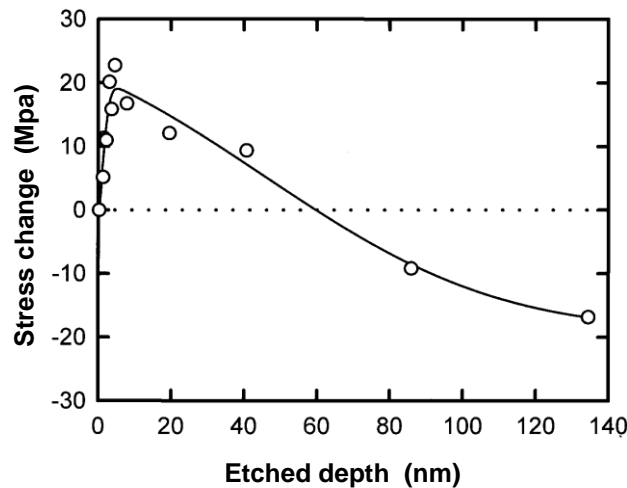


図 6.6 pH = 11 の NH_4OH 水溶液中に浸漬した WTiN 膜の応力変化とエッチング深さの関係.
図 6.5 に示す結果から作成. 実線は最小自乗法によるフィッティング結果.

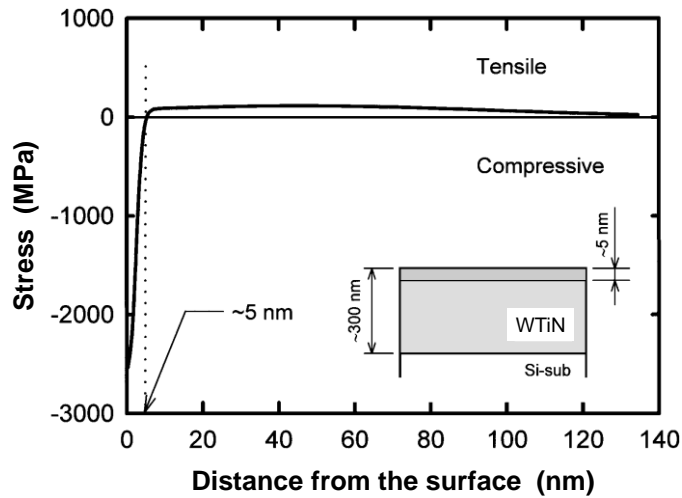


図 6.7 洗浄前の WTiN 膜の内部応力分布. 図 6.6 の結果を用い, 式 (6.4) から求めた.

後述する WTiN 表面の XPS 評価で, アニール後の WTiN 表面に WO_x 層が存在することが明らかとなっていることから, この WO_x 層が図 6.5(b) で観察されたアルカリ溶液に容易にエッチングされる層であり, また図 6.7 で観察された高い圧縮応力をもつ層であると考えられる. 従って, 応力変化のない WTiN 膜の洗浄を実現するには, 表面 WO_x 層のエッチングを防止する必要があると考えられる.

6.3.2 電気化学的洗浄法

図 6.1 に示したように, W の表面は, $\text{pH} < 4.1$ の酸性溶液中では, WO_3 で不動態化されるが, NH_4OH 水溶液中では, W や WO_3 は次のように可溶性の WO_4^{2-} イオンを生成し, 水溶液に溶解する [15].



しかし, 図 6.1 に示したように, 低い表面電位の場合, W はアルカリ水溶液中でも安定である. WTiN の表面電位は, 図 6.2 および図 6.3 に示すようにポテンシオスタットにより直接制御することが可能である. 以下, 表面電位を制御して NH_4OH 水溶液中に浸漬した WTiN 膜のエッチング速度, 応力変化, 粒子除去効率について述べる.

(1) エッチング深さ

図 6.8 に、表面印加電位 V_s をパラメータとして、 $\text{pH} = 11$ の NH_4OH 水溶液中での WTiN 膜のエッチング深さの時間変化を示す。電氣的に浮遊した状態 ($V_s = -0.61\text{V}$) では、図 6.5 (b) に示したように表面の WO_x 層は 16 nm/min の速度で急激に溶解し、 WO_x 層が除去された後は、バルク WTiN のエッチングが 0.4 nm/min の速度で進み、エッチング深さは 10 分間で 5 nm となる。 $V_s = -1.0\text{ V}$ の負電位の場合は、 WTiN 膜は初期には 1 nm/min の速度でエッチングされた後、エッチングはほとんど進まなくなる。このことから、 $V_s = -1.0\text{ V}$ ではバルク WTiN はほとんどエッチングされないことがわかる。さらに大きな負電位 ($V_s = -2.0\text{ V}$) では、表面 WO_x は $0.01\text{--}0.02\text{ nm/min}$ という速度でしかエッチングされないことがわかる。

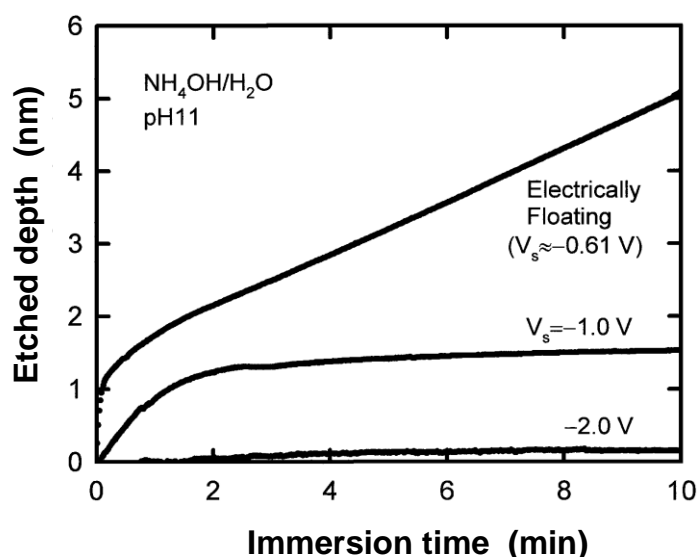


図 6.8 $\text{pH} = 11$ の NH_4OH 水溶液中の WTiN 膜のエッチング深さの時間変化。
 $V_s = 0.61\text{V}$ の結果は、図 6.5(b)と同じ。

図 6.8 の結果を理解するため、 WTiN 膜表面の XPS 計測と AFM 計測を行った。図 6.9 に、異なる表面電位下で $\text{pH} = 11$ の NH_4OH 水溶液中に 10 分間浸漬した WTiN 膜表面の $\text{W } 4f$ 光電子スペクトルを、浸漬前のスペクトルと合わせて示す。浸漬前の WTiN 膜では、結合エネルギー 36.0 eV と 38.1 eV 近傍に W-O 結合に由来する 2 つのピーク [16] が観察される。一方、 31.7 eV と 33.8 eV の W-W 金属結合に由来するピークは非常に小さい。電氣的に

浮遊した状態 ($V_s = -0.61\text{V}$), もしくは表面電位 $V_s = -1.0\text{ V}$ での洗浄後には, W-O 結合は減少し, W-W 結合の強度は大きくなっている. 一方, さらに大きな負電位 $V_s = -2.0\text{ V}$ で洗浄した場合, 洗浄後の光電子スペクトルは洗浄前と同様に強い W-O ピークをもち, WO_x 層が残存していることがわかる.

図 6.10 に, XPS 計測に用いた WTiN 膜の表面の AFM 観察結果を示す. 大きな負電位 $V_s = -2.0\text{ V}$ で洗浄した WTiN 膜の表面粗さは, 洗浄前からの変化が小さい. 一方, 従来洗浄法 (電氣的に浮遊) では, 表面粗さが 0.51 nm (rms) から 0.66 nm (rms) に増大している. 以上述べた XPS と AFM の結果は, 図 6.8 に示した結果を支持していると考えられる.

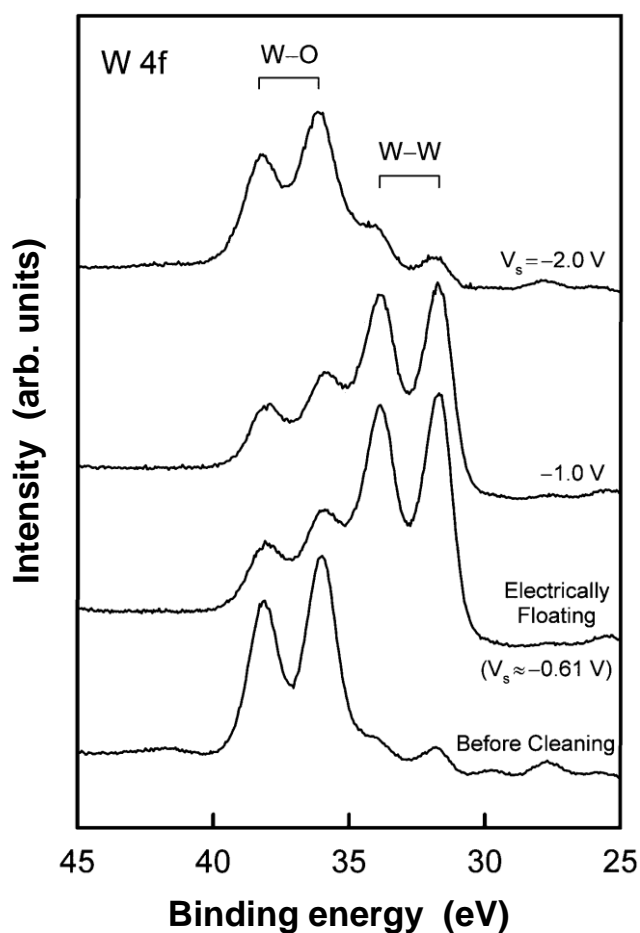


図 6.9 pH = 11 の NH_4OH 水溶液中での洗浄前後の WTiN 膜の W 4f 光電子スペクトル. 洗浄時間は 10 分.

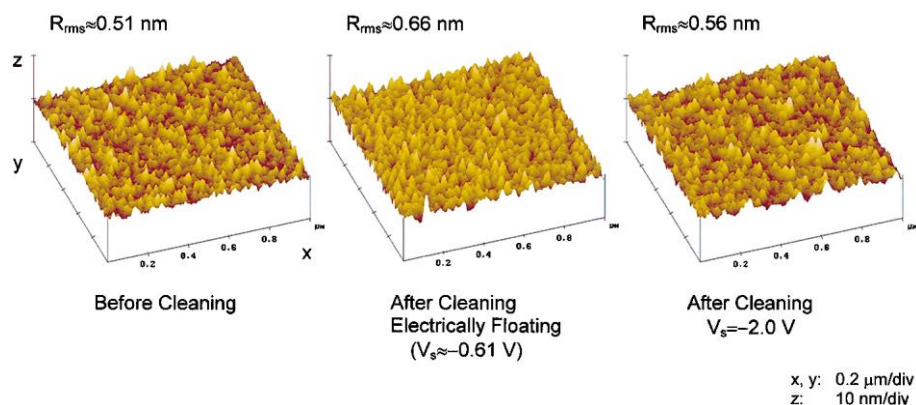


図 6.10 pH = 11 の NH_4OH 水溶液中で洗浄した WTiN 膜表面の AFM 像. 左図は洗浄前, 中央は従来洗浄後 (電氣的に浮遊), 右図は負電位を印加した ECSC 後の結果. 洗浄時間は 10 分. 表面粗さは $1\ \mu\text{m}$ 四方の領域の rms 値で表示.

(2) 膜応力の変化

図 6.11 に, pH = 11 の NH_4OH 水溶液中で洗浄した WTiN 膜の応力変化と表面電位の関係を示す. 表面電位が電氣的浮遊状態 ($V_s = -0.61\ \text{V}$) から負電位になるとともに, 応力変化は $15\ \text{MPa}$ から急激にゼロにまで減少する. 一方, 表面電位が正電位側に变化すると, 応力変化はわずかに増大する. 応力変化が表面電位 $V_s = -1.0\ \text{V}$ から $-1.5\ \text{V}$ で大きく変化することは, 図 6.8 に示すエッチング速度の表面電位依存性と符合している.

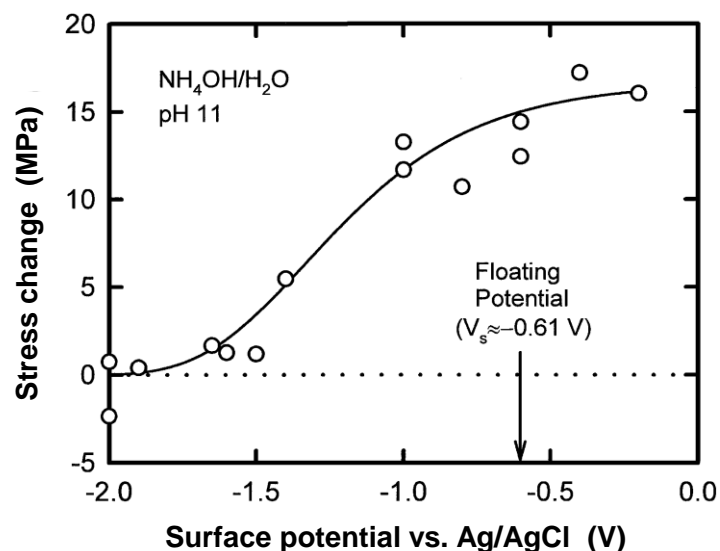


図 6.11 pH = 11 の NH_4OH 水溶液中での 10 分間洗浄における応力変化と表面電位の関係. 応力は $4\ \text{cm}$ 角の領域で計測.

(3) 粒子除去効率

図 6.12 に, 0.3 μm と 0.5 μm の PSL 粒子に対する NH_4OH 水溶液中での粒子除去効率と表面電位の関係を示す. 実験した表面電位の範囲で, 洗浄効率は良好であり, 従来洗浄法 (表面電位 $V_s = -0.61 \text{ V}$) での洗浄効率は両粒子に対して 95% である. $V_s = -2.0 \text{ V}$ の ECSC 法でも同様に高い除去効率が得られている. 表面からの粒子除去は, 表面のわずかなエッチングによる粒子のリフトオフ, および粒子と表面の電気的な反発という 2 つの効果による [14]. ECSC 法では, 先に述べたように表面エッチング量は 0.15 nm 程度と小さく, 従ってリフトオフ効果も小さい. しかし, 電気的反発力が Van der Waals 力のような付着力に打ち勝つための距離は数 0.1 nm であり [14], このことから ECSC 法でも高い粒子除去効率が維持されているものと推測される.

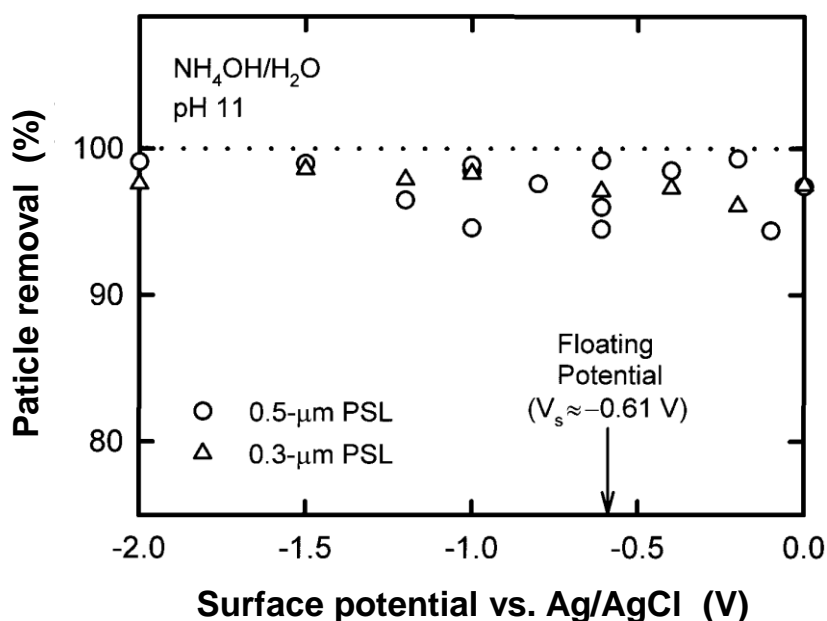


図 6.12 0.3 μm と 0.5 μm の PSL 粒子に対する NH_4OH 水溶液中での粒子除去効率と表面電位の関係.

さらに, 表 6.1 に示した種々の粒子で汚染したウエハを, $\text{pH} = 11$ の NH_4OH 水溶液中で, 浮遊電位状態, および表面電位 $V_s = -2.0 \text{ V}$ の状態で洗浄した. PSL 球, シリカ球, 空気中粒子については, 従来洗浄法と ECSC 法で差はなく, 90% 以上の良好な粒子除去効率が得

られた。アルミナ粒子について、ECSC 法は従来洗浄法よりも若干低い、それでも 88% という良好な効率であった。アルミナ粒子は球形でなく不規則な形をもつため接着力が増大し、除去効率が若干低下したものと推察している。

6.4 結論

WTiN 吸収体を用いた X 線マスクの粒子性汚染の除去のため、アルカリ溶液中で WTiN 膜表面の電気化学的ポテンシャルを制御する新しい洗浄方法 (ECSC 法) を開発した。種々の粒子に対する除去効率、WTiN 表面のエッチング深さ、膜応力変化を実験的に調べ、従来洗浄法と比較した。主な結論は以下のとおりである。

1. pH = 11 の NH_4OH 水溶液中での従来洗浄法では、WTiN 表面は容易に 5 nm 程度エッチングされ、15 MPa 程度の膜応力変化が発生する。
2. WTiN 表面電位を浮遊状態から負電位 ($V_s = -2.0 \text{ V}$) に下げることにより、エッチング深さは 0.15 nm 程度に減少し、応力変化もほとんどゼロに抑制された。
3. ECSC 法と従来洗浄法で粒子除去効率は 90% レベルでほぼ同等であった。

以上より、ECSC 法は WTiN 吸収体を用いた X 線マスクの洗浄方法として有効であると結論できる。

引用文献

- [1] K. Marumoto, H. Yabe, S. Aya, K. Kitamura, K. Sasaki, K. Kise, and T. Miyachi, "Fabrication of x-ray masks for giga-bit DRAM by using a SiC membrane and W-Ti absorber," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 14, pp. 4359-4362, 1996.
- [2] K. Kitamura, H. Yabe, K. Sasaki, S. Ami, K. Kise, S. Aya, and K. Marumoto, "A principle of Deposition of Ultra Low and Uniform Stress Absorber for X-Ray Mask," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 7575-7579, 1997.
- [3] K. Kitamura, H. Yabe, S. Ami, K. Kise, S. Aya, K. Marumoto, and S. Satoh, "Stress stability of W-Ti x-ray absorber in patterning process," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, pp. 7080-7083, 1999.
- [4] H. Sumitani, K. Itoga, H. Shimano, S. Aya, H. Yabe, T. Hifumi, H. Watanabe, K. Kise, M. Inoue, K. Marumoto, Y. Nishioka, H. Abe, N. Mizusawa, K. Saitoh, Y. Fukuda, and S. Uzawa, "Application of SR Lithography to 0.14 μm Device Fabrication," Proc. SPIE, Vol. 2723, pp. 222-236, 1996.
- [5] H. Sumitani, H. Watanabe, K. Itoga, T. Hifumi, M. Suita, N. Ogushi, N. Mizusawa, and K. Uda, "Critical Dimension Control in Synchrotron Radiation Lithography Using a Negative-Tone Chemical Amplification Resist," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 7591-7596, 1997.
- [6] H. Sumitani, M. Suita, T. Hifumi, H. Watanabe, H. Yabe, K. Itoga, S. Aya, K. Marumoto, and Y. Matsui, "Overlay performance of SR lithography in 64MDRAM layers," Microelectron. Eng., Vol. 53, pp. 587-590, 2000.

- [7] S. Bothra, H. Sur, and V. Liang, "A new failure mechanism by corrosion of tungsten in a tungsten plug process," *Microelectron. Reliab.*, Vol. 39, pp. 59-68, 1999.
- [8] I. Okada, Y. Saitoh, M. Sekimoto, T. Ohkubo, and T. Matsuda, "Defect-free x-ray masks for 0.2- μ m large-scale integrated circuits," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 14, pp. 4328-4331, 1996.
- [9] T. Yoshihara, S. Kotsuji, and K. Suzuki, "Sputtered TaX film properties for x-ray mask absorbers," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 14, pp. 4363-4365, 1996.
- [10] T. Shoki, R. Ohkubo, T. Sakurai, T. Kawahara, N. Annaka, H. Yabe, and S. Aya, "An Ultralow Stress Ta₄B Absorber for X-Ray Masks," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, pp. 7586-7590, 1997.
- [11] M. Pourbaix, "*Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*," (Pergamon, Oxford, 1966) p. 280.
- [12] C. Gabrielli, M. Keddam, and R. Torresi, "Calibration of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, pp. 2657-2661, 1991.
- [13] H.K. Pulker, E. Benes, D. Hammer, and E. Söllner, "Progress in monitoring thin film thickness with quartz crystal resonators," *Thin Solid Films*, Vol. 32, pp. 27-33, 1976.
- [14] W. Kern, *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology, Science, Technology, and Applications* (Noyes Publications, Park Ridge, 1993) p. 152.
- [15] M. Anik, "Effect of concentration gradient on the anodic behavior of tungsten," *Corrosion Science*, Vol. 48, pp. 4158-4173, 2006.
- [16] J. I. Jeong, J. H. Hong, J. H. Moon, J.-S. Kang, and Y. Fukuda, "X-ray photoemission

studies of W 4f core levels of electrochromic H_xWO_3 films,” J. Appl. Phys., Vol. 79, pp. 9343-9348, 1996.

第7章

ダイヤモンドメンブレンと SiCサポートプレートのX線マスク適用

本章では、2つの新材料の適用によるX線マスクのパターン位置精度改善に関する研究について述べる。第1の新材料はダイヤモンドメンブレンである。第1章で述べたように、X線マスクのパターン位置歪を抑制するためには、高剛性のメンブレンを用いることが望ましい。本研究では、主としてSiCメンブレンを使用しているが、さらに高剛性のダイヤモンドに着目し、その成膜およびX線マスクへの適用に関する研究を行った。第2の新材料はサポートプレートSiCセラミクスである。これまでガラス製のサポートプレートが用いられてきたが、電子線描画やX線露光時のチャッキングによるマスクの機械的変形に起因するパターン位置歪を抑制するためには、サポートリングの高剛性化が有効である。また、バックエッチや接合によるパターン位置歪を抑制するためにはSiウエハをパターニング工程に先立ちサポートプレートに接合することが望ましい。これらの観点から、本研究では、耐熱性や耐薬品性を備えたSiウエハとSiCセラミクスサポートプレートの接合方法の開発を行った。

7.1 ダイヤモンドメンブレンの実用化

7.1.1 序論

ダイヤモンド膜は最大のヤング率（約 1000 GPa）を有することから、CVD 法によるダイヤモンド成膜が実証されて以来、X線マスクメンブレンにダイヤモンド膜を用いる多くの研究がなされてきた。Windischmannらは、メタン（CH₄）/水素（H₂）混合ガスを用いたマイクロ波（Microwave, MW）プラズマCVDによりダイヤモンド自立膜の作製とその特性について報告

している [1–3]. Wells らは、ダイヤモンド膜の X 線照射安定性を評価し、 2400 J/cm^2 の SR 光の照射に対して膜応力、ヤング率、可視光と赤外光の透過率が安定であることを示した [4]. Suzuki ら [5] や Löchel ら [6] は同様の実験を行い、光透過率とダイヤモンドのラマン信号のわずかな増加を観測した. しかし、ダイヤモンド膜を X 線マスクに適用するには、グラファイト含有、表面粗さ、大きな結晶粒、低い強度など多くの問題が残されている.

7.1.2 項では、 CH_4/H_2 混合ガスを用いたホットフィラメント法により Si 基板上にダイヤモンドを成膜し、 CH_4 濃度 (0.5–2.0%), 成膜圧力 (8–80 Torr) に対して、ダイヤモンド膜の応力、光透過率などの特性を調べた結果について述べる [7]. ダイヤモンド膜の構造と組成を、ラマン分光、分光エリプソメトリにより調べ、表面粗さや組成が光透過率に及ぼす影響について考察した. また、ホウ素 (B) ドーピングによるダイヤモンド膜の電気抵抗低減についても調べた. 7.1.3 項では、マイクロ波プラズマ CVD 法による成膜条件の最適化や、Si 基板の前処理法の改善による膜質改善について述べる.

7.1.2 ホットフィラメント CVD 法による成膜と評価

(1) 実験

図 7.1 に実験装置の模式図を示す. 5 本のタングステン (W) 線が、回転ホルダの 15 mm 上方に設置されている. 核形成促進のためダイヤモンド粉を用いて表面スクラッチ処理が施された 3 インチの Si<100>基板上にダイヤモンド膜を形成する. 表 7.1 に実験条件を示す. ガス混合比と圧力の範囲はそれぞれ、 $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0.5\text{--}2.0\%$ 、 $p = 8\text{--}80 \text{ Torr}$ である. Si 基板の温度は、W フィラメント (2050°C) の放射加熱により 800–850°C の一定温度に保たれる. 断面 SEM 写真で評価した膜厚の均一性は、基板中央 25 mm×25 mm の範囲で 10% 以下であった. 膜応力は成膜前後の Si 基板の反りの変化から求めた. 光透過率は二光束型の分光光度計 (UV-260, 島津製作所製) で計測し、膜構造と組成は、ラマン分光および分光エリプソメトリ (model MASS-I02P, フォトデバイス社) により評価した.

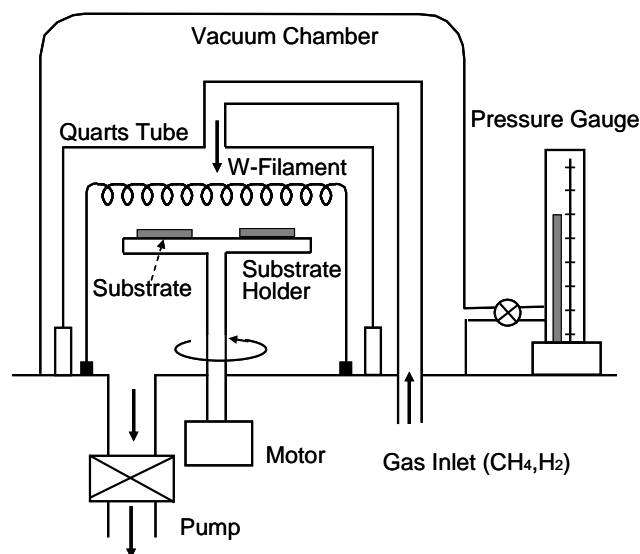


図 7.1 ダイヤモンド成膜用ホットフィラメント CVD 装置の概要.

表 7.1 ホットフィラメント CVD の実験条件.

Substrate	Si <100>
Source gas	CH ₄ + H ₂
CH ₄ concentration	1.5 %
Pressure	8–80 Torr
Filament temperature	2050 °C
Substrate temperature	800–850 °C
Filament-substrate distance	15 mm
Deposition time	3–12 hr

(2)結果と考察

(i) 膜の構造と組成

図 7.2 に, CH₄ /H₂ = 1.5% の場合のダイヤモンド膜のラマンスペクトルを示す. 波数 1333 cm⁻¹ の鋭いピークと 1500 cm⁻¹ 周りのブロードなピークは, それぞれダイヤモンドとグラファイトに対応する. グラファイト成分は, 成膜圧力が $p = 8$ Torr および 15 Torr の場合は低い, 60 Torr では顕著になる. 後述するように高い成膜圧力では, グラファイト成分の増加により光透過率の低下が生じる.

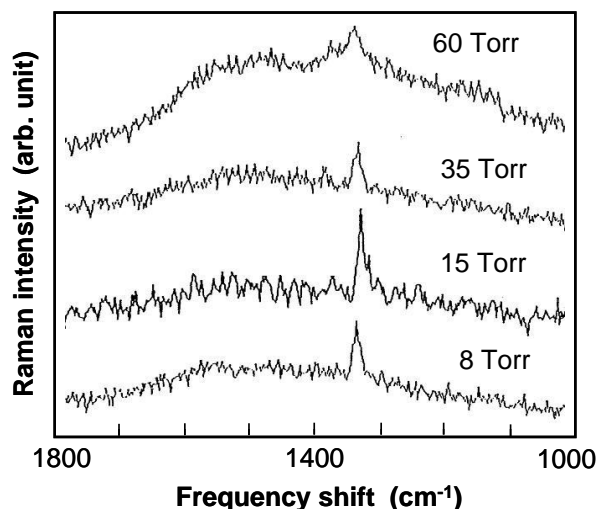


図 7.2 種々の成膜圧力に対するダイヤモンド膜のラマンスペクトル ($\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5\%$).

図 7.3 と表 7.2 に, $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5\%$, $p = 8 \text{ Torr}$ の場合のダイヤモンド膜に対する分光エリプソメトリの結果を示す. 分光エリプソメトリでは, 分光された直線偏光が膜表面に斜めに照射され, 反射楕円偏光が測定される. そして, 仮定された膜の構造と組成に対して, p 偏光と s 偏光の強度と位相の差を表す 2 つパラメータ Ψ , Δ が計算され, それぞれの実測値と比較される. この手順を, すべての波長領域で実測値と計算値が一致するまで繰り返すことで膜の構造と組成が決定される. 不均質材料の光学定数は, ブラッグマンの有効媒質近似 (Bruggeman effective medium approximation) [8] でモデル化した. 図 7.3 に, 3 層構造を仮定した場合の Ψ と Δ の実測値と計算結果 (収束結果) を, また, 表 7.2 に, 決定された構造と組成を示す. Si 基板上にグラファイトとボイドの混在層が, 最表面にダイヤモンドとボイドの混在層の存在が示唆される. MW 放電 [9] やアセチレントーチ [10] を用いた CVD 法によって成膜されたダイヤモンド膜においても, Si 基板上にグラファイトの存在が報告されている.

これらの結果と断面 SEM による観測結果から, ダイヤモンド膜の成長は次のように説明できる. 最初に基板表面にグラファイト層が成長する (レイヤ 1), そしてグラファイト層の中に離散的に生じたダイヤモンドの核が逆円錐状に相互に接するまで成長し, その後粒界にグラファイトとボイドを含んだ柱状構造として上方に成長する (レイヤ 2). ダイヤモンドとボイドの

混在層（レイヤ 3）は、粗い表面に対応しているものと推測される。しかしながら、推定されるレイヤ 3 の厚さ d_3 は、SEM 写真での観測より小さい。この違いについては、完全に理解されないが、同様の結果は Collins らによって報告されており（結晶粒サイズ 70 nm に対し、 $d_3 = 19.8$ nm) [11], 粗い表面に対する光学定数の推定モデルに改善が必要と考えられる。分光エリプソメトリの結果から、成膜圧力を増加させたとき、レイヤ 2 に含まれるボイドが減少し、レイヤ 1（グラファイト層）の厚さが増加することがわかった。後者の傾向は、図 7.2 に示したラマン計測結果と一致している。

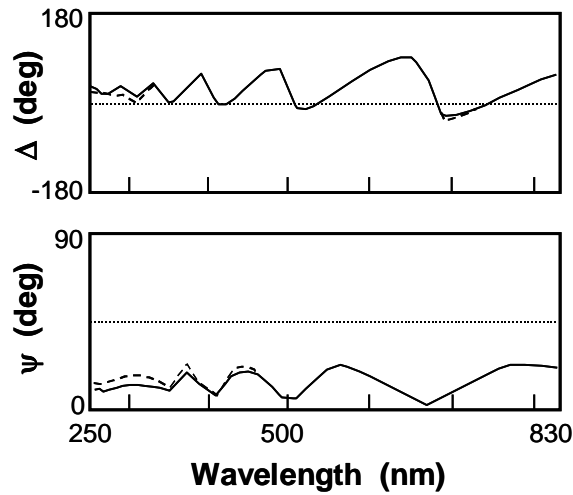


図 7.3 ダイヤモンド膜のエリプソメトリにおける ψ , Δ の波長依存性。
実線は実測結果、破線は計算結果 ($\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5\%$, $p = 8$ Torr)。

表 7.2 3 層構造を仮定した場合のダイヤモンド膜の構造と組成。

Layer	Thickness (nm)	Volume fraction (%)		
		Graphite	Diamond	Void
1 (Bottom)	32	74	-	26
2 (Intermediate)	415	7	85	8
3 (Top)	15	-	67	33

(ii) 膜応力

図 7.4 に、ガス混合比 $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5\%$ 、成膜圧力 $p = 15$ Torr の場合の膜厚 d と膜応力の関係を示す。薄い膜で観察される圧縮応力は、基板と膜の熱膨張係数の違いに由来す

る熱応力であると考えられる。一方、1 μm より厚い膜では、膜応力は引っ張り応力となり膜厚依存性が小さくなる。この傾向は Schäfer らのその場観測結果とも一致している [12]。引っ張り応力は基板温度が高くなるとともに大きくなり、 CH_4 の割合が大きくなるとともに小さくなる。この振る舞いは、非ダイヤモンド sp^2 成分（つまりグラファイト）と水素による粒界緩和モデルによって説明されている [3]。以上から、成膜条件の選択により応力制御が可能であると考えられる。図 7.5 に、上記の条件で Si ウエハ上に成膜された厚さ約 1 μm のダイヤモンドメンブレンの写真を示す。ここで、バックエッチは HF/HNO_3 混合液を用いて行った。

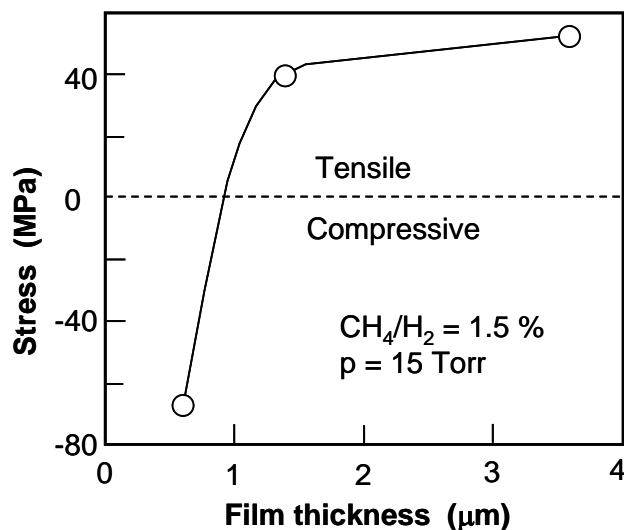


図 7.4 ダイヤモンド膜応力の膜厚依存性 ($\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5\%$, $p = 15$ Torr).

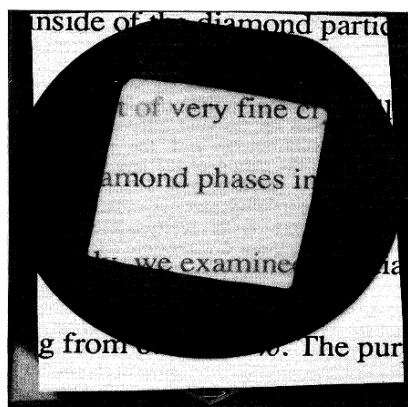


図 7.5 2 インチ Si ウエハ上のダイヤモンドメンブレン ($\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5\%$, $p = 15$ Torr).

(iii) 光透過性

図 7.6 に, $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5\%$ の場合の波長 633 nm に対する垂直透過率 τ_A と膜厚 d の関係を, 3 つの成膜圧力条件に対して示す. 光透過率は膜厚の増加とともに減少する. 膜厚計測の曖昧さによりデータはかなりばらついているが, 成膜圧力 $p = 15$ Torr の場合に光透過率は最大となり, Windischmann らや Wells らによりマイクロ波プラズマを用いて得られた値とほぼ同じレベルである [2,4]. 膜厚が小さい時 (1 μm 以下), 光透過率は 圧力 $p = 8\text{--}60$ Torr の範囲で大きな差はなく, 理論値の 71% (屈折率 $n = 2.4$) に近い値をとる. しかし, 圧力 $p = 80$ Torr 以上で光透過率は急激に低下する. そこでは膜は黒色で結晶粒は丸くなる. 気相反応によって形成された高次の炭化水素 (C_2H_x , C_3H_x 等) が膜中のグラファイト成分を増加させると考えられる.

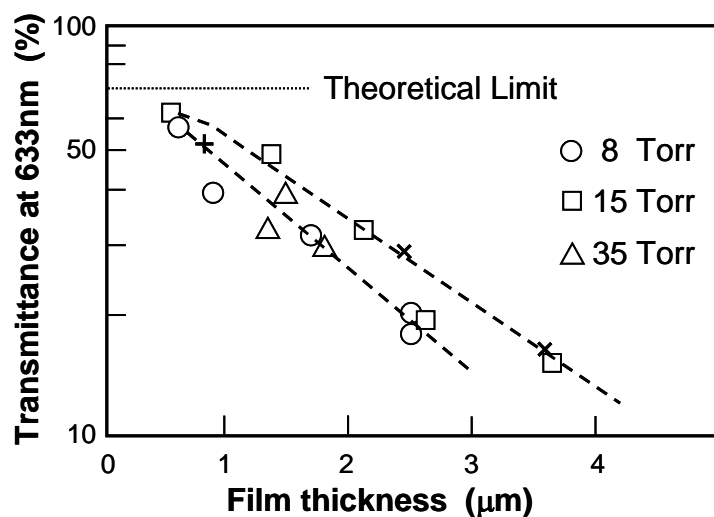


図 7.6 ダイヤモンド膜の膜厚と光透過率の関係 ($\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5\%$).
+: Windischmann et al. [2], x: Wells et al. [4].

成膜圧力と光透過率の関係をさらに詳細に調べるため, 2 つの検出系により光透過率の計測を行った. 系 A では, 透過光の垂直成分のみを検出し, 系 B では, 散乱成分を含むすべての透過光を検出する. 圧力を変えて成膜した 3 つのダイヤモンド膜について, 表 7.3 に膜の諸元を, 図 7.7 に断面 SEM 写真を, 図 7.8 に光透過率スペクトルを示す. 系 B で計測された半球透過率 τ_B は膜厚の差にもかかわらず 3 つの膜でほとんど同じ値である. このこと

は、膜中の吸収が光透過率低下の主原因ではないことを示唆している。

散乱の大きさを、粗い表面の反射率評価で使われる Debye-Waller 因子 [13] を用いて評価する。

$$\frac{\tau_A}{\tau_B} = \exp \left[- \left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda} \right)^2 \right], \quad (7.1)$$

ここで、 λ は波長、 σ は表面粗さ (rms) である。図 7.9 に、比 τ_A/τ_B と λ^{-2} の関係の対数プロットを示す。ここで、直線の勾配

$$k = (4\pi\sigma)^2, \quad (7.2)$$

は表面粗さ σ の自乗に比例し、散乱の強さを表す。また、表面粗さ σ は実験で求めた k 値を用いて、

$$\sigma = \frac{k^{1/2}}{4\pi}. \quad (7.3)$$

から求められる。

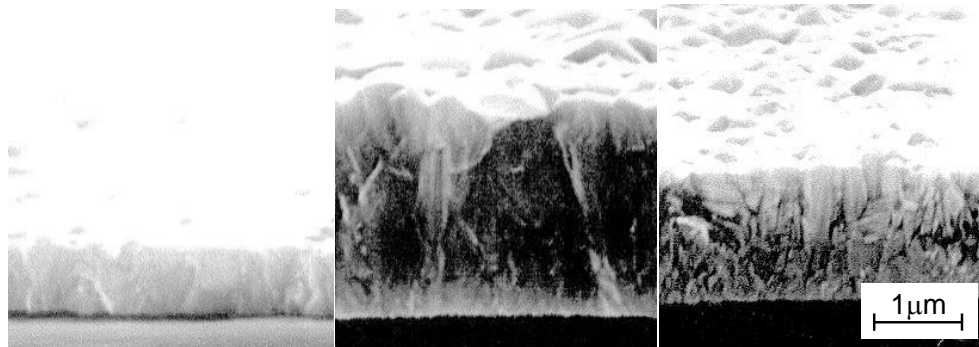
表 7.3 3 つのダイヤモンド膜の諸元。

Sample	(a)	(b)	(c)
Deposition pressure (Torr)	8	15	35
Film thickness (μm)	0.9	2.6	1.5
τ_A ($\lambda=633$ nm)	39	19	40
τ_B ($\lambda=633$ nm)	66	60	58
Gradient in Fig. 9; k (μm^2)	0.216	0.470	0.172
Surface roughness/rms σ (μm) *1)	0.037	0.055	0.033
Refractive index n *2)	1.8	1.9	2.3
Void fraction (%) *3)	24		9

*1) Calculated from $\sigma = k^{1/2}/(4\pi)$

*2) Obtained from the transmittance spectrum

*3) Obtained from spectroscopic ellipsometry



(a) 8Torr, 0.9 μ m (b) 15Torr, 2.6 μ m (c) 35Torr, 1.5 μ m

図 7.7 ダイヤモンド膜の断面 SEM 写真 ($\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5\%$). (a) $p = 8$ Torr, (b) $p = 15$ Torr, (c) $p = 35$ Torr..

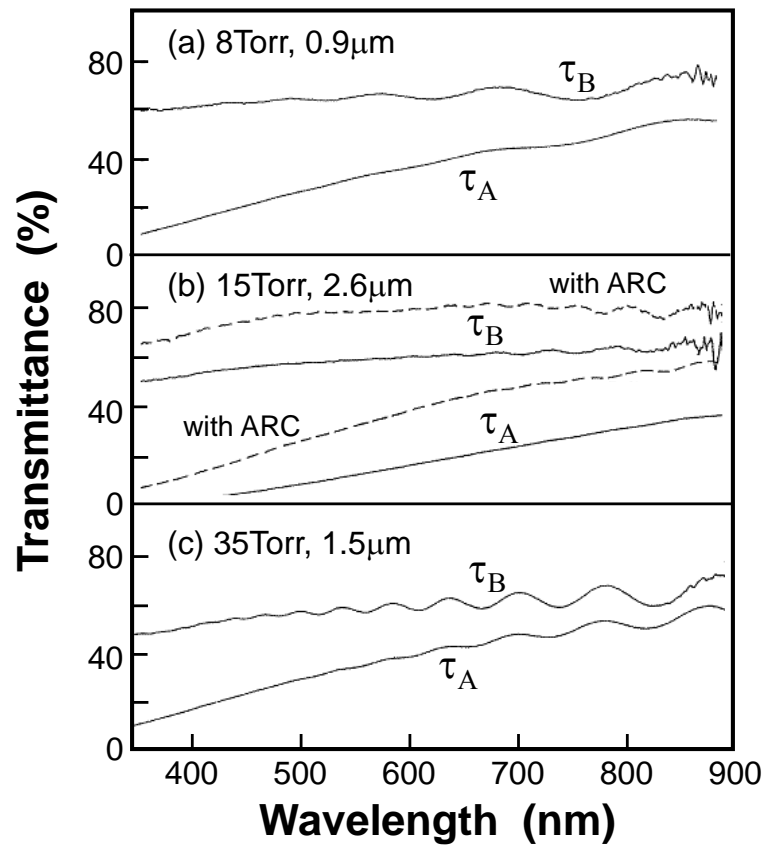


図 7.8 ダイヤモンド膜の光透過率スペクトル ($\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1.5\%$). (a) $p = 8$ Torr, (b) $p = 15$ Torr, (c) $p = 35$ Torr.
 τ_A は垂直透過率, τ_B は半球透過率.

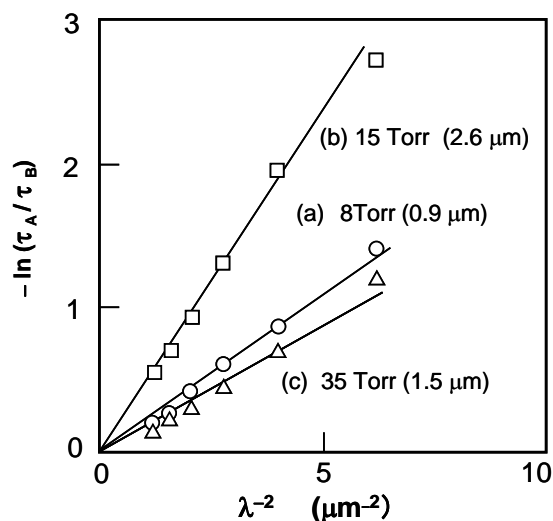


図 7.9 ダイヤモンド膜の垂直透過率 τ_A と半球透過率 τ_B の比 (τ_A/τ_B) の波長依存性.

式 (7.3) から求めた 3 つのダイヤモンド膜の σ 値を表 7.3 に示す. これらの値は図 7.7 の SEM 写真と定性的に一致している. 膜 (a) の σ 値は, 小さい膜厚にもかかわらず膜 (c) の σ 値より少し大きい. さらに, 図 7.8 に示す光透過率スペクトルの干渉による振動の振幅の大きさから, 膜 (a) の表面は 膜 (c) より粗いと考えられる. これらの結果から, 低圧で成膜された膜はより粗い表面を有しており, 膜厚の増加に伴う光透過率低下の主要因は, 膜厚増加に伴う表面粗さの増大によると考えられる.

さらに, 表 7.3 に, 図 7.8 に示す光透過率スペクトルの干渉による振動周期から計算した屈折率と, 分光エリプソメトリから得られたボイド率を示す. 成膜圧力の減少とともに, ボイド率は増加し屈折率は低下する. 従って, 低い成膜圧力領域では反射損失は減少するが, それ以上に表面粗さの増加に起因する散乱の増大により光透過率が低下すると考えられる. 一方, 高い成膜圧力領域ではグラファイト成分の増加と比較的高い屈折率によって光透過率が低下する. 以上が, 図 7.6 に示されるように $p = 15$ Torr で光透過率が最大となる理由であると考えられる.

光透過率を改善するために反射防止膜 (ARC) がしばしば用いられる. 高密度でアモルファス構造の WTiN 吸収体を得るには平滑な下地が必要であることから, ここでは一時的な

試行として塗布ガラス (spin-on glass, SOG) をダイヤモンドメンブレンの両面に成膜した. 上面 (WTiN が成膜される側) と背面の SOG の厚さは, それぞれ約 0.5 μm , 0.1 μm とした. 図 7.8(b) に波線で示すように, SOG 成膜により光透過率は, アライメント光の波長である 500–700 nm の領域で約 20% 改善した. 改善は主として表面反射の低減によるもので, SOG–ダイヤモンド界面での散乱は残っていると考えられる. ダイヤモンド成膜において, 核発生密度を増加しより微細な結晶構造を得るため多くの試みがなされており, AC 放電の付加が効果的であることも示されている [14]. また, 前処理を行わず Si 基板上で平滑なダイヤモンド膜が得られている [15].

(iv) 導電性

ダイヤモンドは絶縁体であり, 電子線描画や SEM によるパターン検査時のチャージアップが懸念される. そこで CVD の原料ガスにジボラン (B_2H_6) を添加しホウ素 (B) ドーピングを行ったダイヤモンド膜の導電性を調べた. 図 7.10 に, CH_4 中の B_2H_6 濃度と膜の電気抵抗率の関係を示す. $\text{B}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ 比が 3% 以上になると電気抵抗率は急激に低下する. なお, B_2H_6 濃度の増加に伴い, 表面形状と光透過率はほとんど変化しないが, 応力と結晶粒の大きさは増大した.

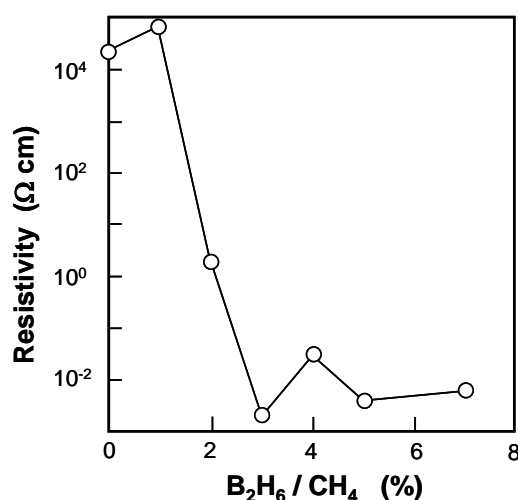


図 7.10 ダイヤモンド膜の電気抵抗率の $\text{B}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ 比依存性.

7.1.3 マイクロ波プラズマ CVD 法による膜質の改善

7.1.2 項で述べたように、ホットフィラメント CVD 法によりダイヤモンドの自立膜は得られたが、光透過率の改善が必要であることが明らかとなった。本項では、マイクロ波プラズマ CVD 法により、主として Si 基板の核密度と原料ガス中の CH_4 濃度を変化させてダイヤモンド成膜を行い、光透過率とマスク工程に対する適合性について調べた。

(1) 実験

メタン (CH_4) / 水素 (H_2) 混合ガスを原料ガスとするマイクロ波プラズマ CVD 法によりダイヤモンド膜を成膜した。図 7.11 にマイクロ波プラズマ CVD 装置の概要を、表 7.4 に成膜条件を示す。ダイヤモンド膜の厚さは成膜時間、メタン濃度、基板温度によって制御した。Si 基板には前処理としてダイヤモンド粉によるスクラッチ処理を施し、核密度を制御した。図 7.12 に、核密度の異なる 2 種の Si 基板の CVD 開始 15 分後の表面状態を示す。一方の核密度は、 $10^8\text{--}10^9/\text{cm}^2$ 、他方は $10^{10}\text{--}10^{11}/\text{cm}^2$ である。光透過率を計測するため、Si ウエハ裏面を HF/HNO_3 混合液によりエッチングし自立膜を形成した。

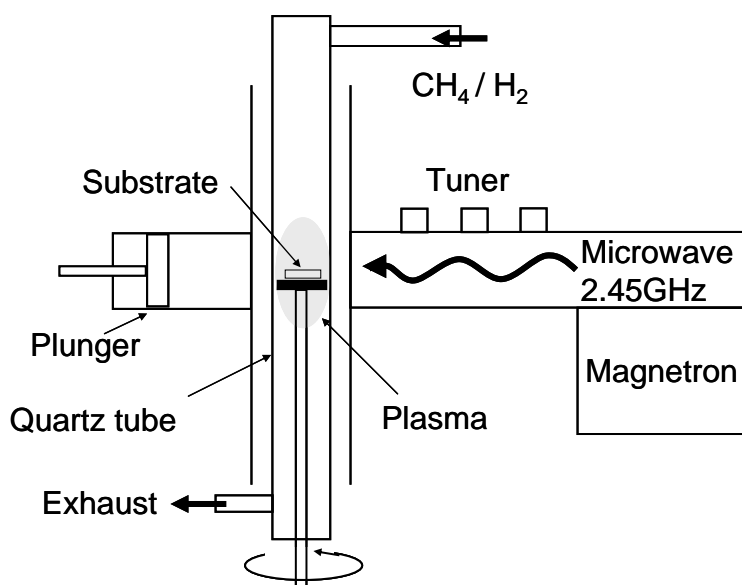


図 7.11 ダイヤモンド成膜用マイクロ波プラズマ CVD 装置の概要。

表7.4 マイクロ波プラズマCVDの実験条件.

Substrate	Si <100>
Microwave frequency	2.45 GHz
Microwave power	500–700 W
Source gas	CH ₄ +H ₂
Methane concentration	0.5–4.0 %
Total flow rate	100–200 SCCM
Deposition pressure	25–55 Torr
Substrate temperature	750–850 °C

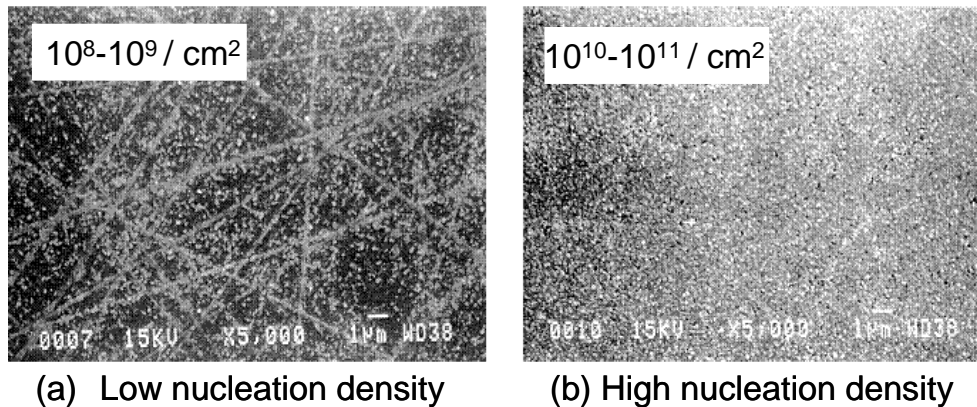


図7.12 核密度の異なる2種のSi基板のCVD開始15分後の表面状態.

(2) 結果と考察

(i) 光透過性

図7.13 に, 高核密度ウェハ上に低CH₄濃度条件で, マイクロ波プラズマCVD法により成膜した厚さ2 μmのダイヤモンド膜の光透過率 (波長200–780 nm) を示す. 7.1.2項で示したホットフィラメントCVD法の結果に比べ, アライメント光として使われる600–800 nmの波長域における光透過率は約70%と高く, 透過スペクトルに見られる明瞭な干渉波から表面粗さの低減が示唆される. ITO反射防止膜の成膜により, 光透過性はさらに改善され約80% の透過率が得られた. 高核密度基板上に高CH₄濃度で成膜したダイヤモンド膜は, 茶色でラマン計測によればダイヤモンドライクカーボン (DLC) を多く含み, 吸収のため光透過率は低

CH₄濃度条件の場合より低かった. また, 低核密度基板上に低CH₄濃度で成膜した場合は, 結晶粒サイズひいては表面粗さが大きく, 表面散乱のためダイヤモンド膜は白色不透明となり, 光透過率はさらに低かった. 図7.14に, マイクロ波プラズマCVD法により成膜し研磨を施したダイヤモンドメンブレンの写真を示す.

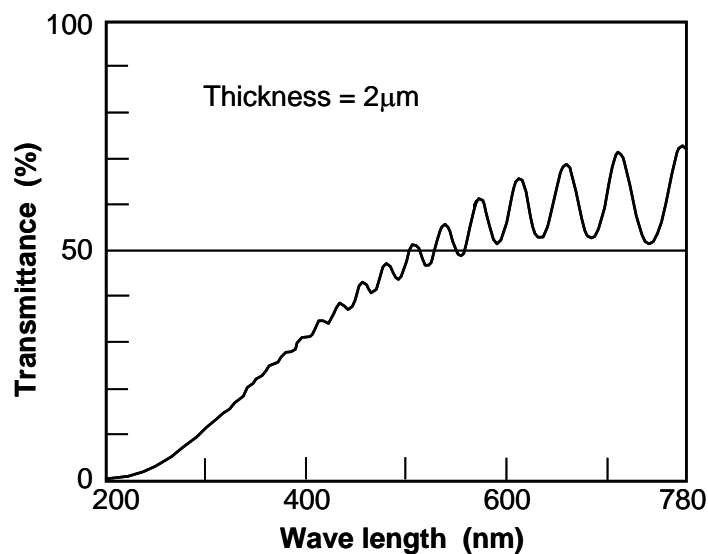


図7.13 マイクロ波プラズマCVD法により成膜した厚さ2 μ mのダイヤモンド膜の光透過率スペクトル.

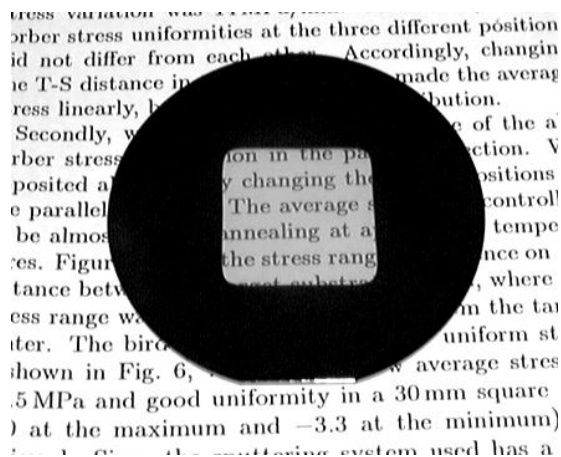


図 7.14 マイクロ波プラズマ CVD 法により成膜し研磨を施した 3 インチ Si ウエハ上のダイヤモンドメンブレン.

(ii) マスク作製工程への適合性

静水圧に対するメンブレンの破壊強度評価 [16] に加え, 実際にダイヤモンドメンブレンを用いて X 線マスクを作製し, X 線マスク工程への適合性を評価した. メンブレン窓の大きさは 32 mm 角である. 反射防止膜と WTiN エッチング時のエッチストップパを兼ねて, ダイヤモンド膜上に塗布熱分解法により ITO を成膜した. ダイヤモンド膜は ITO の焼成温度である 400°C, および WTiN 吸収体のエッチング時の冷却温度である -50°C という温度環境に耐え, バックエッチ, サポートプレート接合等, 他の工程に対しても問題がなかった. 図 7.15 に, 作製した X 線マスクの写真を, 図 7.16 に, ダイヤモンドメンブレン上に形成した WTiN 吸収体からなる 1Gbit-DRAM パターン (最小寸法 0.14 μm) の SEM 写真を示す.

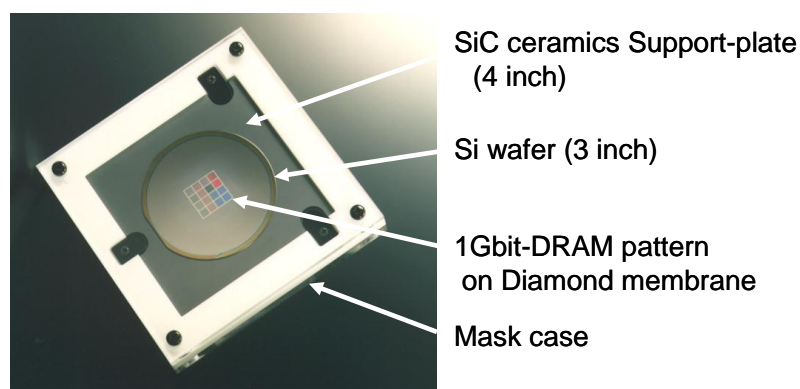


図 7.15 ダイヤモンドメンブレンを用いた 1Gbit-DRAM パターン用 X 線マスク. 白い枠はマスクケース.

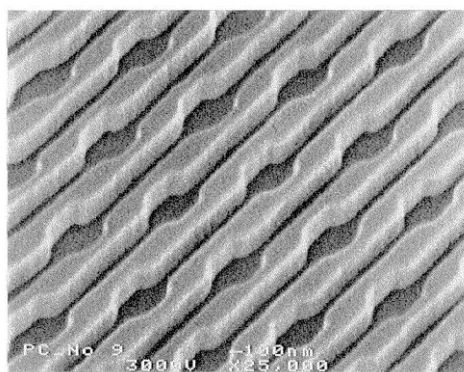


図 7.16 ダイヤモンドメンブレン上に形成された WTiN 吸収体からなる 1Gbit-DRAM パターン (最小寸法 0.14 μm).

7.1.4 結論

1. ホットフィラメント CVD 法によるダイヤモンド膜の成膜実験により, ダイヤモンド膜の応力が成膜温度や原料ガス組成によって制御できることを明らかにし, 引っ張り応力の自立膜を得た. また, X 線マスク作製における電子線描画や欠陥検査時のチャージアップ防止に向け, ホウ素ドーピングによってダイヤモンド膜に導電性を付与することも確認した. しかしながら, 表面散乱により光透過率は X 線露光機のアライメントの観点から不十分であり, 結晶粒サイズを小さく, 表面粗さを低減させることが必要であることがわかった.
2. Si 基板の前処理とマイクロ波プラズマ CVD 法による成膜条件の検討により, ダイヤモンド膜の表面粗さを低減し光透過率を改善した. また, ダイヤモンドメンブレンが温度範囲 -50°C から 400°C の X 線マスク工程に耐える強度を有することを明らかにした.

なお, 本評価に用いたダイヤモンドメンブレンの X 線照射耐性も別の研究グループによって評価され問題がないことが示された [17].

以上から, ダイヤモンドメンブレンの X 線マスクへの適用可能性が実証された. 本 7.1 節で示した研究成果をベースに, さらにメンブレンの品質改善を進め, 寸法 50 nm 以下のパターンを有する第二世代 PXL (PXL-II) 用マスクへの適用性も評価した. この結果については, 第 8 章で述べる.

7.2 SiC セラミクスサポートプレートの実用化

7.2.1 序論

第 2 章および第 3 章でパターン位置精度改善に向けた吸収体の低応力成膜について、続く第 4–6 章では、マスク工程中での吸収体応力変化の抑制や補償について、さらに前 7.1 節では、吸収体応力によるパターン位置歪の低減に有効な高剛性ダイヤモンドメンブレンについて検討した。パターン位置歪の原因の一つである電子線描画精度については、多重描画が有効であることが示されている[18]。残されたパターン位置歪の原因は、電子線描画装置、位置精度計測装置、X 線露光機におけるチャッキングによる X 線マスクの変形であり、その対策としてサポートプレートを高剛性化することが望ましい。

図 7.17 に、筆者らの X 線マスクプロセスの変遷を示す。パターニングの後にバックエッチとサポートプレート接合を行うプロセスフロー (a) から バックエッチをパターニングに先立って行うメンブレンプロセス (b) に変えることにより、バックエッチによる位置歪が除かれ、50 nm 以下のマスク間重ね合わせ精度が実証された [19]。さらに接合による位置歪も除去するには、バックエッチとサポートプレート接合の両方をパターニング工程に先立って行う一体型プロセス (c), (d) を採用する必要がある。プロセスフロー (c) では、最初に吸収体成膜とアニールによる応力制御を行うので、接合温度は吸収体アニール温度 (約 300°C) より低温であることが必要であり、また、接合部はレジストバーク温度 (約 180°C) に対して安定であることが求められる。プロセスフロー (d) では、接合温度に制約はないが、接合部は 300°C レベルの吸収体アニール温度に耐えなければならない。さらに、プロセスフロー (c2) と (d2) の場合、接合部にはバックエッチで使用する薬液に対する耐薬品性が求められる。

本節では、チャッキングによるパターン位置歪を低減し、かつバックエッチや接合に起因するパターン位置歪をなくすことを目的に、高剛性セラミクスサポートプレートを用いた一体型プロセスの実現に向け、耐熱性と耐薬品性を備えた Si ウエハと SiC セラミクスの新しい接合法の検討を行った。

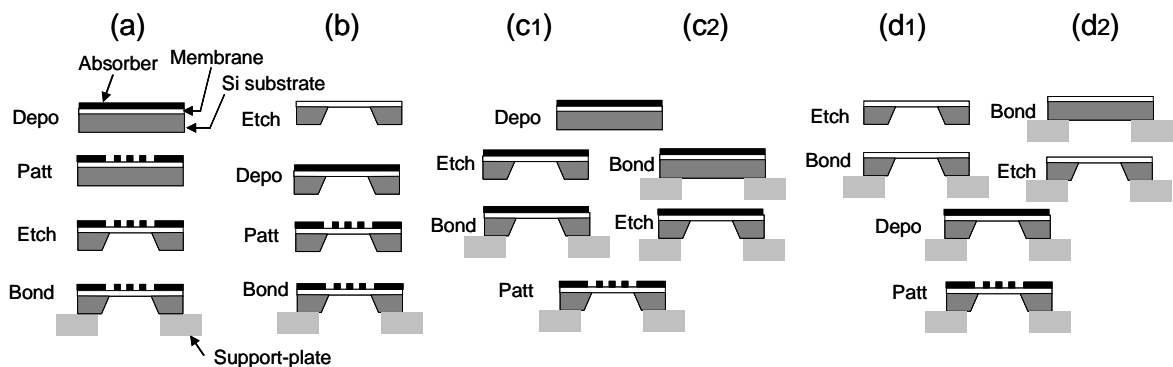


図 7.17 X 線マスクプロセスフローの変遷.

7.2.2. セラミクス製サポートプレートの効果

チャッキングによるマスク変形を低減するいくつかの方法が提案されている. 表 7.5 に, それらのコンセプト, 具体的方法, 問題点を整理した. 3 番目の方法, つまりサポートプレートにセラミクス材料を用いる方法は最も簡単で大きな欠点もない. X 線マスクのサポートプレート材料は透明である必要がないので, ガラス, セラミクス, 金属など多くの材料から選択することができる.

表 7.5 チャッキングによるパターン位置歪を低減するための 3 つの方法.

No.	コンセプト	方法	問題点
1	サポートプレートに力をかけない	3 点支持 (キネマチック・マウント)	<ul style="list-style-type: none"> ・ステージの共通化 (電子線描画装置, 位置精度測定装置, X 露光機) ・サポートプレート製造コスト ・マスクの温度制御
2	サポートプレートの変形を Si 基板に伝えない	サポートプレートと Si 基板を一点で接合	<ul style="list-style-type: none"> ・露光時の倍率補正 ・Si 基板の振動抑制
3	サポートプレート自体の変形を抑制する	高剛性セラミクスサポートプレート	<ul style="list-style-type: none"> ・低熱膨張セラミクスの採用

図 7.18 に, 種々の材料の熱膨張係数とヤング率の関係を示す. 剛性が高く, 熱膨張率が低い材料として SiC セラミクスが適していることがわかる. 表 7.6 に, SiC セラミクスの物性値を, X 線マスクのサポートプレート材料として従来から用いられているパイレックスガラスと比較して示す. SiC セラミクスの熱膨張係数は, パイレックスガラスの値よりわずかに大きい. し

かし、SiC セラミックスのヤング率はパイレックスガラスの 6.5 倍もあり、剛性が等しい SiC セラミックスの重さはパイレックスガラスのわずか 22%である。

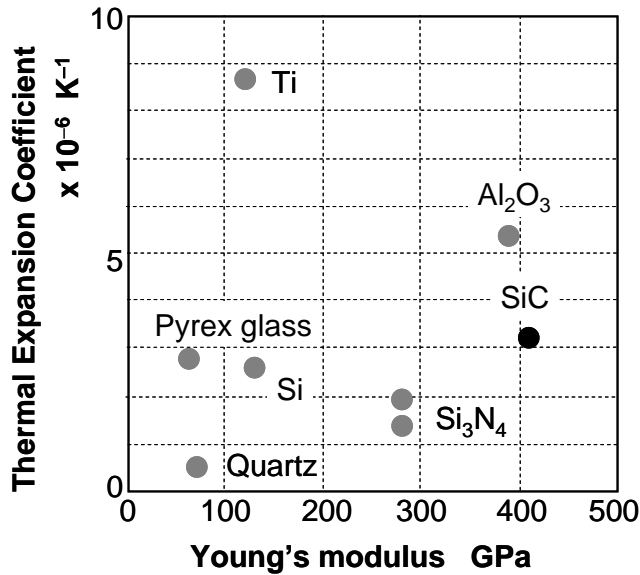


図 7.18 種々の材料の熱膨張係数とヤング率。

表 7.6 SiC セラミックスとパイレックスガラスの物性値の比較。

Properties	SiC ceramics	Pyrex glass	Ratio
Density (g/cm ³)	3.15	2.23	1.41
Young's modulus (GPa)	410	63	6.5
Poisson ratio	0.18	0.20	–
Density/Young's modulus	0.0077	0.035	0.22
Thermal expansion coefficient (ppm/K)	3.3	2.8	1.17
Thermal conductivity [W/(m·K)]	84	1.1	76
Specific heat [kJ/(kg·K)]	0.63	0.73	0.86
Thermal diffusivity (mm ² /s)	42	0.68	62
Thermal capacitance [kJ/(m ³ ·K)]	1980	1630	1.21

高剛性 SiC セラミックスのメリットを理解するため、マスクが水平に置かれた場合の自重（等分布加重）によるパターン位置歪を計算した。図 7.19 に一次元モデルを示す。このとき、パターン領域端部におけるパターン位置歪は次のように表される。

$$\Delta x = \frac{5\rho g L^2 b}{8Eh}, \quad (7.4)$$

ここで、 ρ と E は板材の密度とヤング率、 g は重力加速度、 L と h は板の幅と厚さ、 b はパターン領域幅の 1/2 の値である。 $L = 101.6 \text{ mm}$, $h = 6.35 \text{ mm}$, $b = 15 \text{ mm}$ の条件において、パイレックスガラスの場合のパターン位置歪が $\Delta x = 5.4 \text{ nm}$ であるのに対し、SiC の場合は 1.2 nm と小さい。一方、マスク温度が $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に制御された場合、パターン領域 ($2b = 30 \text{ mm}$) の端部における熱膨張によるパターン位置歪は、パイレックスガラスの場合で $\pm 4.2 \text{ nm}$ 、SiC セラミクスの場合で $\pm 5.0 \text{ nm}$ となるが、さらに精密な温度制御により低減可能である。また、SiC セラミクスの温度拡散係数はパイレックスガラスよりはるかに大きく、高速で均一なマスク温度制御が可能である。図 7.20 に、4 インチ角の SiC セラミクスサポートプレート中央部の直径 80 mm の領域における平面度の測定値を示す。平面度 $1 \mu\text{m}$ 以下の SiC セラミクスサポートプレートが可能であることがわかった。

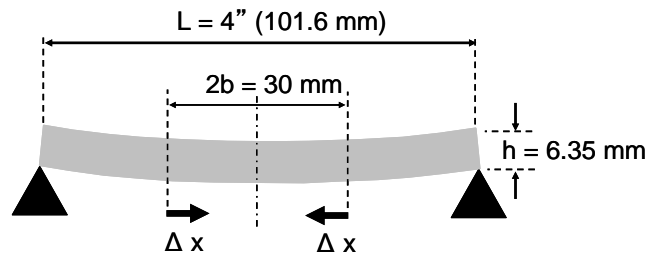


図 7.19 自重による位置歪の計算に関する一次元モデル。

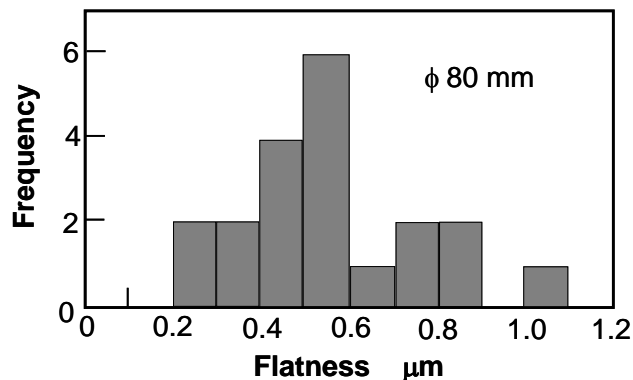


図 7.20 SiC セラミクス製サポートプレート (4 インチ角) の平面度. 20 枚のサポートプレートについて中央部の直径 80 mm の領域で計測。

7.2.3. 新しい接合方法

(1) 接合材料の選択

図 7.21 に、種々のはんだやろう材の融点を示す．この中から，比較的融点が低く，耐薬品性に優れた Au-Si を接合材料として選択した．図 7.22 に，本研究に関連する材料を HF/HNO₃ 混合液に浸漬したときの質量変化を示す．Au-Si はんだは，バックエッチ工程に対して安定であることが確認された．

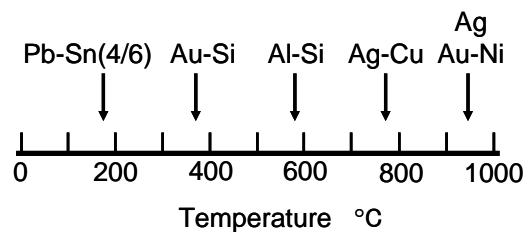


図 7.21 種々のはんだ，ろう材の融点．

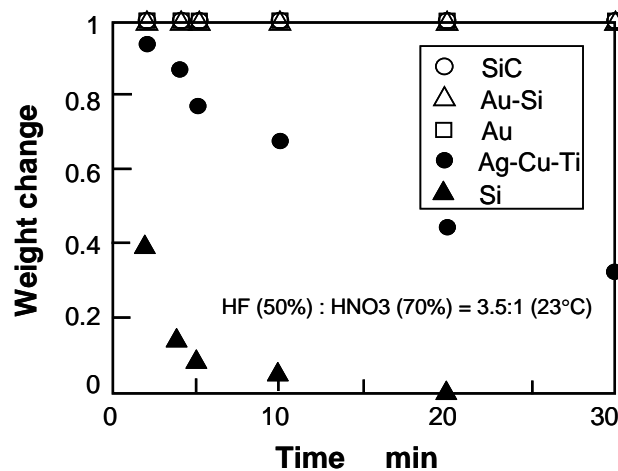


図 7.22 HF/HNO₃ 混合液に浸漬したときの種々の材料の質量変化．試料の大きさは，全て 10 mm 角．厚さは，SiC, Au-Si, Au, Ag-Cu-Ti, Si に対して，それぞれ 3, 0.1, 0.005, 0.38 mm．

(2) 接合方法および実験結果

Si ウエハと SiC セラミックスの接合では，まず SiC セラミックス上 3 ヶ所の接合点凹部表面を Ag-Cu-Ti 合金で真空中 800°C でメタライズした．続けて，真空中 620°C で Au-Si はんだによって Si ウエハと SiC セラミックスを接合した．図 7.23 に接合点の断面模式図を示す．

X線マスクブランクの作製に先立ち、接合時のSiウエハの変形や接合部の熱安定性を評価するため、種々の初期反り値を持つ直径3インチ、厚さ2mmのSiウエハをSiCセラミクス板に接合する実験を行った。図7.24に、接合によるSiウエハの反りの変化と、接合後の加熱による反りの変化を示す。接合によるSiウエハの反りの変化は比較的高い接合温度にもかかわらず1μm以下であり、接合後400°C×1時間の加熱による反りの変化もごくわずかであった。

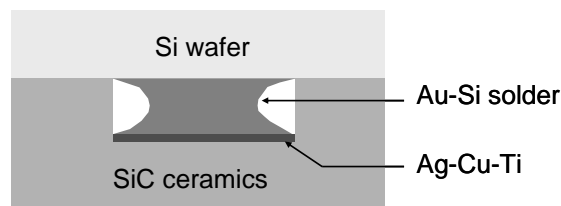


図 7.23 接合点の断面模式図。

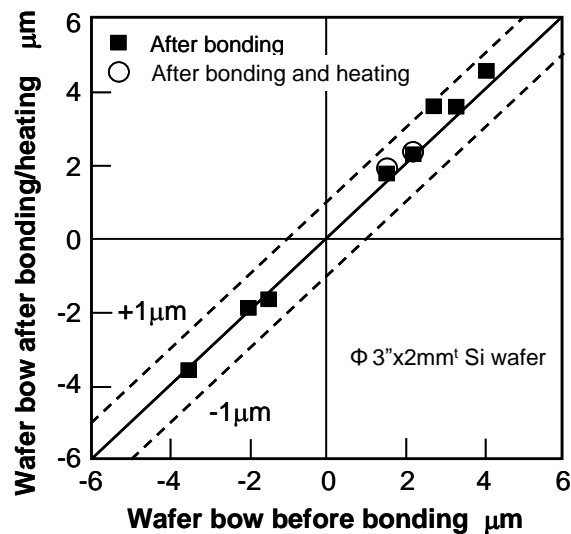


図 7.24 接合および接合後の加熱によるSiウエハの反りの変化。

7.2.4. X線マスクブランクの作製

バックエッチされたSiCメンブレン付Siウエハを、7.2.3項で述べた接合方法を用いてSiCセラミクスサポートプレートに接合した。図7.25にプロセスフローを示す。まず (a) SiCメンブレンをSiウエハの両面に成膜し、(b) メンブレン窓領域のSiCをドライエッチングにより除去

し, (c) HF/HNO₃ 混合液で Si 基板をバックエッチする. (d) ウエハ裏面の SiC メンブレンをドライエッチングにより完全に除去し, 最後に (e) Si 基板を SiC セラミクスサポートプレートに接合する. 図 7.26 に, 完成した X 線マスクブランクの写真を示す. また, 図 7.27 に, 接合前後の 3 インチ Si ウエハ上面の平面度を Fizeau 干渉計により計測した結果の一例を示す. Si ウエハ上面の平面度変化は, 接合前 4.2 μm , 接合後 3.5 μm と小さく, メンブレン窓領域の平面度も 0.4 μm 以下であった.

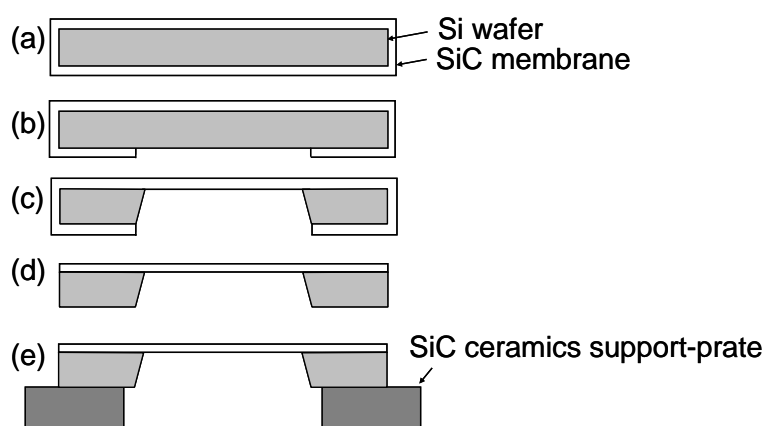


図 7.25 X 線マスクブランクの作製工程.

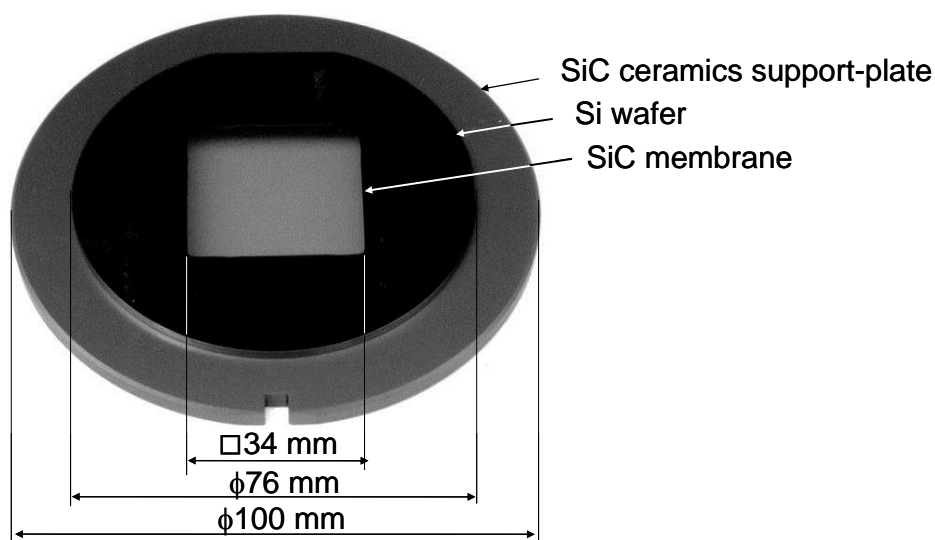


図 7.26 SiC メンブレンと SiC サポートプレートを用いた X 線マスクブランクの写真.

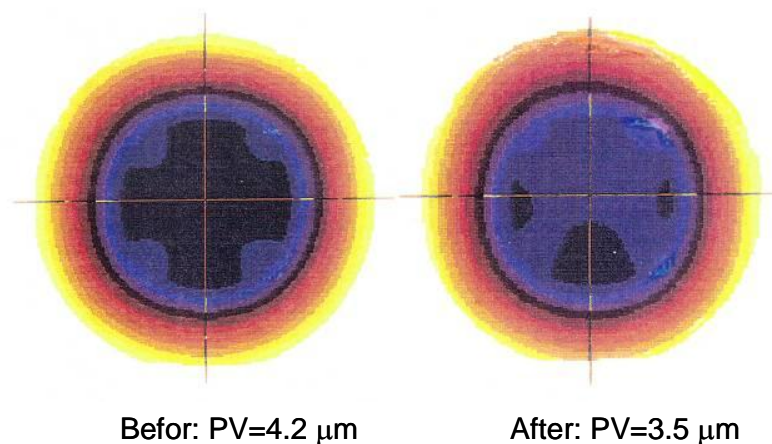


図 7.27 SiC サポートプレートに接合する前後のバックエッチされた 3 インチ Si ウエハ上面の平面度.
(PV: Peak to valley).

7.2.5. 結論

チャッキングによるパターン位置歪を低減できる SiC セラミクス製サポートプレートの実用化に向けて、Si ウエハと SiC セラミクスを Au-Si はんだで接合する技術を開発した. 620°C と比較的高い接合温度にもかかわらず、Si ウエハの反りの変化は 1 μm 以下と小さく、接合後 400°C \times 1 時間の加熱に対しても安定であった. また、SiC セラミクス、Au-Si はんだとも、バックエッチに使用する強酸 (HF/HNO₃) に対して安定であることを確認した. さらに、バックエッチされた SiC メンブレン付 Si ウエハを SiC サポートプレートに接合することで、耐熱性と耐薬品性を備えた X 線マスクブランクの作製可能性を実証した.

引用文献

- [1] H. Windischmann and G. F. Epps, "Properties of diamond membranes for x-ray lithography," J. Appl. Phys., Vol. 68, pp. 5665-5673, 1990.
- [2] H. Windischmann, G. F. Epps, and G. P. Ceasar, *New Diamond Science and Technology* (Mater. Res. Soc., Pittsburgh, Pennsylvania) p. 791, 1991.
- [3] H. Windischmann, G. F. Epps, Y. Cong, and R. W. Collins, "Intrinsic stress in diamond films prepared by microwave plasma CVD," J. Appl. Phys., Vol. 69, pp. 2231-2237, 1991.
- [4] G. M. Wells, S. Palmer, F. Cerrina, A. Purdes, and B. Gnade, "Radiation stability of SiC and diamond membranes as potential x-ray lithography mask carriers," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 8, pp. 1575-1578, 1990.
- [5] K. Suzuki, R. Kumar, H. Windischmann, H. Sano, Y. Iimura, H. Miyashita, and N. Watanabe, "X-ray irradiation effects on a microwave-plasma chemical vapor deposition diamond membrane," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 9, pp. 3266-3269, 1991.
- [6] B. Löchel, H.-J. Schliwinski, H.-L. Huber, J. Trube, L. Schäfer, C.-P. Klages, and H. Lüthje, "Diamond membranes for x-ray masks," Microelectron. Eng., Vol. 17, pp. 175-179, 1991.
- [7] K. Marumoto, H. Yabe, Y. Matsui, H. Yamashita, and N. Kikuchi, "Fabrication of Diamond Membrane for X-ray Masks by Hot-Filament Method", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, pp. 4205-4209, 1992.

- [8] D. E. Aspnes, "Optical properties of thin films," *Thin Solid Films*, Vol. 89, pp. 249-262, 1982.
- [9] W. Zhu, C. A. Randall, A. R. Badzian, and R. Messier, "Graphite formation in diamond film deposition," *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 7, pp. 2315-2324, 1989.
- [10] Y. Matsui, H. Yabe, and Y. Hirose, "The Growth Mechanism of Diamond Crystals in Acetylene Flames," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 29, pp. 1552-1560, 1990.
- [11] R. W. Collins, Y. Cong, Y.-T. Kim, K. Vedam, Y. Liou, A. Inspektor, and R. Messier, "Real-time and spectroscopic ellipsometry characterization of diamond and diamond-like carbon," *Thin Solid Films*, Vol. 181, pp. 565-578, 1989.
- [12] L. Schafer, X. Jiang, and C.-P. Klages, *Application of Diamond Films and Related Materials* (Elsevier Science, Amsterdam,) p. 121, 1991.
- [13] Y. Tzeng, "Diamond Transmissive Windows," *Diamond films & Technol.*, Vol. 1, pp. 31-54, 1991.
- [14] T. Komatsu, H. Yamashita, Y. Tamou, and N. Kikuchi, *Proc. 8th Int. Symp. Plasma Chemistry, Tokyo, 1987* (Int. Union of Pure & Appl. Chem.), S7-08, 1987.
- [15] S. Y. Chui, C. J. Zhang, and G. S. Lee, "Smooth diamond film deposition by a. c. discharge plasma chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, Vol. 206, pp. 204-207, 1991.
- [16] H. Yoshikawa, N. Kikuchi, H. Yamashita, Y. Matsui, and Kenji Marumoto, "Application of Diamond Films for Membrane of X-Ray Lithography," *Proc. 2nd. Int. Conf. Appl. Diamond Films and Related Materials, Tokyo*, pp. 445-450, 1993.

- [17] S. Tsuboi, H. Okuyama, K. Ashikaga, and Y. Yamashita, "High synchrotron radiation durability microwave plasma chemical vapor deposition diamond x-ray mask membrane," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 13, pp. 3099-3102, 1995.
- [18] S. Aya, K. Marumoto, H. Yabe, and Y. Matsui, "Improvement of Pattern Position Accuracies by Multiple Electron Beam Writing for X-ray Mask Fabrication", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, pp. L1707-1710, 1993.
- [19] K. Marumoto, H. Yabe, S. Aya, K. Kitamura, K. Sasaki, K. Kise, and T. Miyachi, Fabrication of x-ray masks for giga-bit DRAM by using a SiC membrane and W-Ti absorber, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 14, pp. 4359-4362, 1996.

第8章

WTiN吸収体を用いたX線マスクの 作製と評価

本章では、WTiN 吸収体を用いたX線マスクの試作結果について述べる。第 1 の試作は、SiC メンブレンと WTiN 吸収体を用いた 1Gbit-DRAM 用マスクの試作である。1Gbit-DRAM 試作への適用を通じ、パターン寸法精度とパターン重ね合わせ精度に加えて、PXL 技術の半導体製造への適用可能性を検証する。第 2 の試作は、同様に SiC メンブレンと WTiN 吸収体を用いた 64Mbit-DRAM 用マスクの試作である。パターン位置歪低減のためバックエッチとサポートプレート接合をパターニング工程に先立って行う一体型プロセスを採用するとともに、さらに高加速電圧の電子線描画装置を用いて 64Mbit-DRAM 用の配線用マスクとコンタクトホール用マスクを試作し、パターン寸法精度とマスク間重ね合わせ精度を検証する。第 3 の試作は、解像度とスループットの両方を向上できる第二世代 PXL (PXL-II) 技術の可能性検証に向けたダイヤモンドメンブレンと WTiN 吸収体を用いた X 線マスクの試作である。ダイヤモンドメンブレン上での 30 nm 級の微細吸収体パターン形成を検証する。

8.1 SiC メンブレンと WTiN 吸収体を用いた X 線マスクの作製と評価

8.1.1 序論

第2章および第3章では、アモルファスWTiN吸収体 [1] を自公転スパッタ成膜法、ステップアニール法 [2] の技術により低応力化できること、WTiN吸収体の応力が空気中保管やX線照射に対して安定であることを示した [3]。第1章で述べたように、バックエッチをパターニング工程に先立って実施するプロセス（メンブレンプロセス）や、バックエッチ、サポートプレート接合の両方をパターニング工程に先立って実施するプロセス（一体型プロセス）は高

精度マスクを得るために有効である。筆者らは、メンブレンプロセスを実現するため、SiCメンブレンが通常の電子線描画のドーズ量の40倍の照射による熱衝撃に耐えること、メンブレン上でもレジスト塗布膜厚が優れた均一性を有することを実証した [4]。

本節では、SiCメンブレンとWTiN吸収体を用いて行った2回のX線マスクの試作結果について報告する。第1の試作では、メンブレンプロセスにより140 nm ルールの1Gbit-DRAM用の4層組マスクを試作した。作製された組マスクは1Gbit-DRAM試作に用いられ [5]、プロセスウエハ上での転写特性が評価された [6]。ここでは、試作したX線マスクのパターン寸法精度とマスク間重ね合わせ精度について述べる。第2の試作では、高加速電圧の電子線描画装置を用いて一体型プロセスで、64Mbit-DRAMのコンタクトホール用および配線用のX線マスクを試作した。これらのX線マスクについても、パターン寸法精度とマスク間重ね合わせ精度について述べる [7]。

8.1.2 1Gbit-DRAM用X線マスクの試作と評価

(1) X線マスク作製工程

図8.1に、1Gbit-DRAM用X線マスクの作製工程を示す。厚さ2 μm のSiCメンブレンが直径3インチ、厚さ2 mmのSiウエハ上にCVD法で成膜される [8]。その後、Siウエハはフッ酸/硝酸混合液を用いてバックエッチされる。厚さ0.1 μm のインジウム-スズ酸化物 (ITO) が反射防止膜とエッチストップ膜を兼ねて、有機金属塗布熱分解法によりメンブレン上に形成される [9]。引き続き、厚さ0.5 μm のWTiN吸収体と厚さ0.02 μm のCrエッチマスクをDCマグネトロンスパッタ装置で成膜する [1]。ここで、WTiN吸収体の応力はCr成膜前にステップアニール法により制御し[2]、応力の計測はレーザスキャンタイプと静電容量センサタイプの2種の平面度測定装置によった。さらに、厚さ0.2 μm の電子線レジスト (ZEP520-12) を塗布成膜し、加速電圧25 keVのポイントビームタイプの電子線描画装置 (HL-700F, 日立製作所製) を用い、パターン寸法精度、位置精度、エッジ粗さを改善するため、多重描画法により電子線描画を行った [4,10]。レジスト現像の後、 $\text{Cl}_2\text{-O}_2$ 混合ガスを用いてCrエッチマスクをエッチングし、続いて、Crパターンをマスクに、 SF_6/CHF_3 混合ガスによりWTiN吸収体をエッチン

グした。Cr, WTiNのエッチングにはECRプラズマエッチング装置を用い, WTiNのエッチング時にはメンブレン裏面を -50°C に冷却した [11]。WTiNのエッチング後, Crエッチマスクを除去し, 最後に, SiウエハをSiCセラムクスサポートプレート [12] に接合した。パターン寸法精度と位置精度は, それぞれSEMおよび電子線描画装置で測定した。

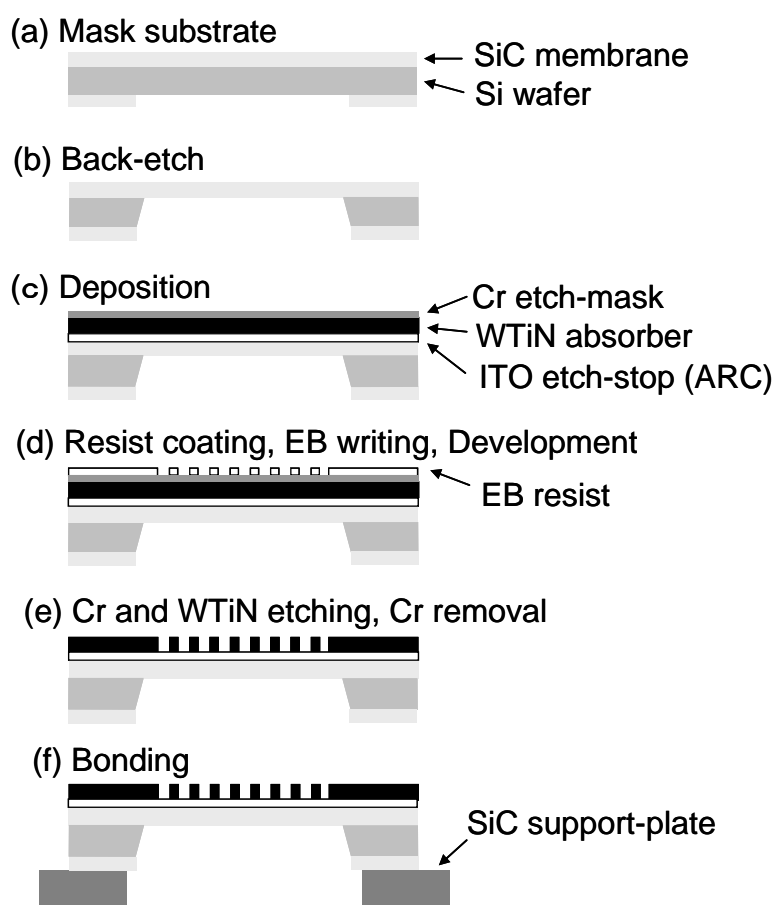


図 8.1 1Gbit-DRAM 用 X 線マスクの作製工程。

(2) 評価結果

図 8.2 に, 140 nm ルールの 1Gbit-DRAM の 4 つの層 [素子分離 (Isolation), トランスファークエート (Transfer Gate), ビットライン (Bit Line), ストレージノード (Storage Node, キャパ

シタ電極)] に対する X 線マスク上の WTiN 吸収体パターンの SEM 写真を示す。また、図 8.3 に、4 つの層の X 線マスクのパターン寸法精度の計測結果を示す。電子線多重描画を行ったにもかかわらず、最小寸法 (クリティカルディメンジョン, CD) の偏差は配線 (一次元) パターン (トランスファーゲート, ビットライン) で 10% (3σ), 二次元パターン (素子分離, ストレージノード) では、15–20% (3σ) であった。

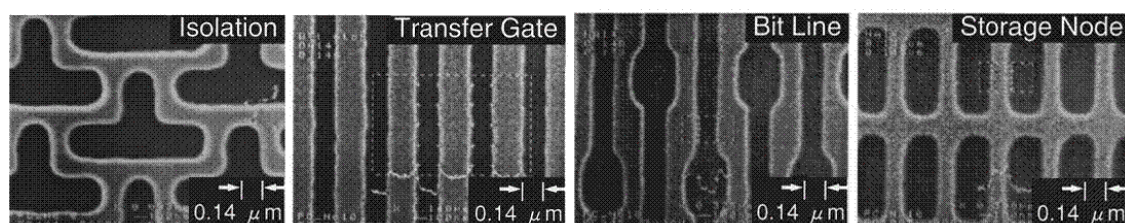


図8.2 X線マスク上のWTiN吸収体パターン。

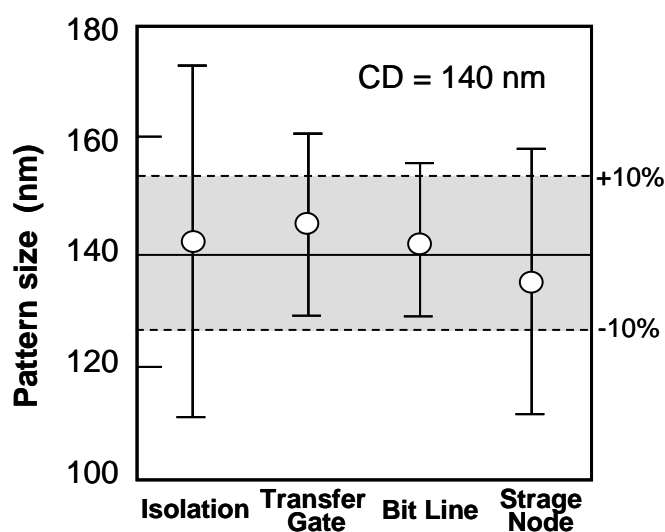


図8.3 X線マスクパターンの寸法精度。○は平均値を、エラーバーはばらつきの 3σ を示す。

バックエッチ後にパターン形成を行うメンブレンプロセス、ステップアニールによる吸収体応力制御や多重描画法などの技術の採用により、接合前のマスク間重ね合わせ精度は 50 nm 以下に改善され、図 8.4 に示すように、最良の組み合わせで 30 nm の重ね合わせ精度が得られた。図 8.1 に示す X 線マスク作製工程では、接合時に重ね合わせ精度が劣化するが、Si 基板とサポートプレートの接合を電子線描画前に行うことにより、高精度の重ね合わせ精

度が期待できる. 本試作により実用レベルの X 線マスクの実現に見通しが得られた. さらなるパターン寸法精度とマスク間重ね合わせ精度の向上には電子線描画装置の高精度化が必要であると考えられる.

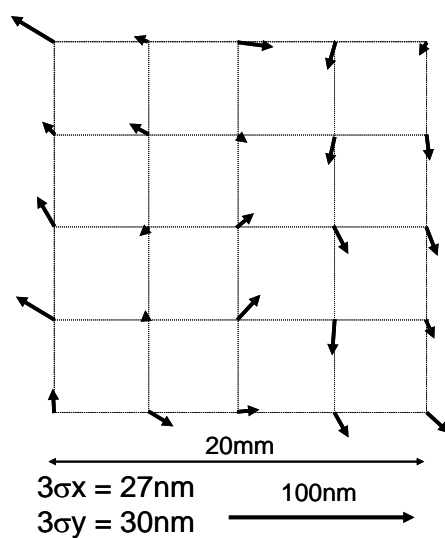


図8.4 2枚のX線マスク間の重ね合わせ誤差.

図 8.5 は, プロセスウエハ上の素子分離パターンとその上に形成されたトランスファーゲートパターンの SEM 写真である. 本研究で作製した X 線マスクを用い, 1Gbit-DRAM が試作できたことにより, PXL 技術の半導体デバイス製造への適用可能性が示された.

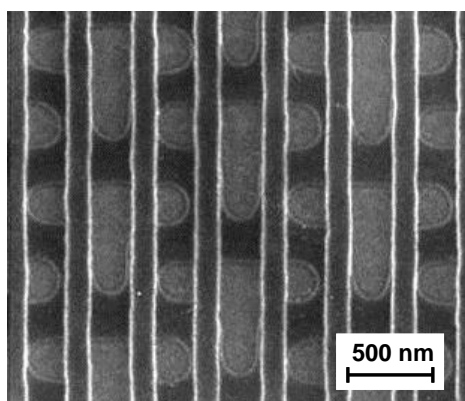


図8.5 素子分離パターン上に重ねられたトランスファーゲートパターンのSEM写真.

8.1.3 64Mbit-DRAM用X線マスクの試作と評価

(1) X線マスク作製工程

図8.6に、64Mbit-DRAM用X線マスクの作製工程を示す。バックエッチされたSi基板が、パターンニング工程に先立ちサポートプレートへ接合される。その他、前項に示した1Gbit-DRAM用X線マスクの作製工程との違いは、応力安定性やエッチング制御性の観点からエッチマスク材料をCrからCrNに変更したこと、より高い描画精度を有する加速電圧100 keVのポイントビーム型電子線描画装置 (VB-5HR, Leica製) を用いたことである。

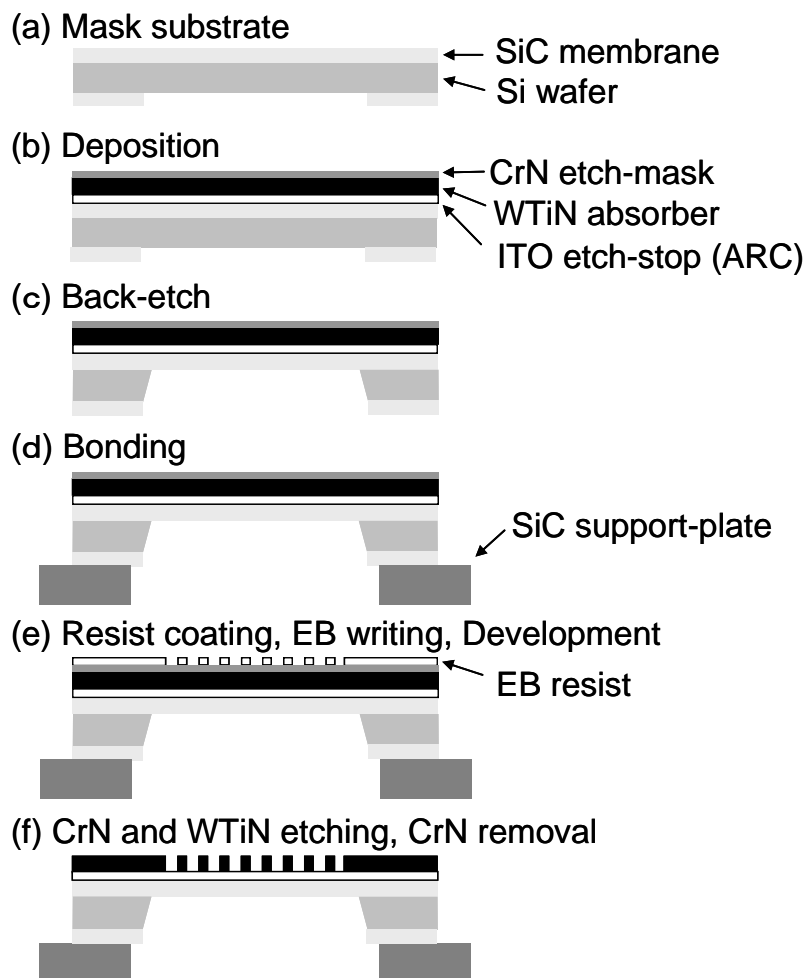


図8.6 64Mbit-DRAM用マスクの作製工程.

(2) 評価結果

図8.7に、試作した250 nmルール of 64Mbit-DRAM用X線マスクを示す。直径3インチ、厚さ2 mmのSi基板が直径100 mm、厚さ6 mmのSiCセラミクスサポートプレートに接合されている。64Mbit-DRAMパターンの大きさは16 mm × 24 mmである。図8.8に、3枚のコンタクトホール用マスク上のWTiN吸収体パターンの寸法測定結果を示す。各マスクのパターン寸法は、図中に×印で示す面内51箇所でSEMにより計測した。寸法精度は、設計パターン寸法250 nmに対し、平均寸法249.9 nm、ばらつき $3\sigma = 8$ nmであり、前項の結果に比べて大きく改善された。図8.9(a)に、コンタクトホール用マスク3枚と配線用マスク3枚のすべての組み合わせに対するマスク間重ね合わせ精度の測定結果を示す。30 nmレベルの重ね合わせ精度が達成され、最良の組み合わせでは、10 nmレベルの結果が得られた。図8.9(b)に、図8.9(a)の結果から、一次誤差成分である倍率成分と直交成分を除去した結果を示す。高精度電子線描画装置を用いて多重描画を行ったことにより、重ね合わせ誤差のランダム成分は15 nmレベル以下となった。なお、これらのマスクでは厚さ2 mmのSi基板が用いられているため、ウエハの反りによるWTiN吸収体応力の制御精度が十分ではない。この点が改善されれば、さらに優れたマスク間重ね合わせ精度が期待できる。

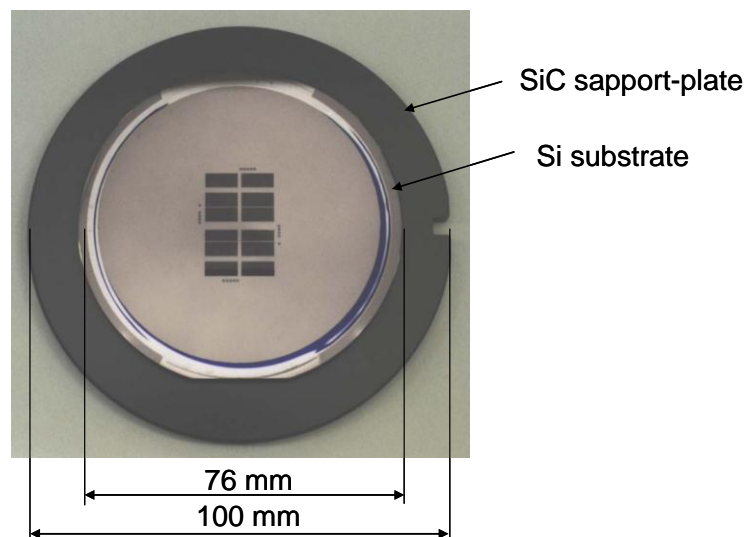


図8.7 64Mbit-DRAM用X線マスク。DRAMパターンの大きさは16 mm × 24 mm。

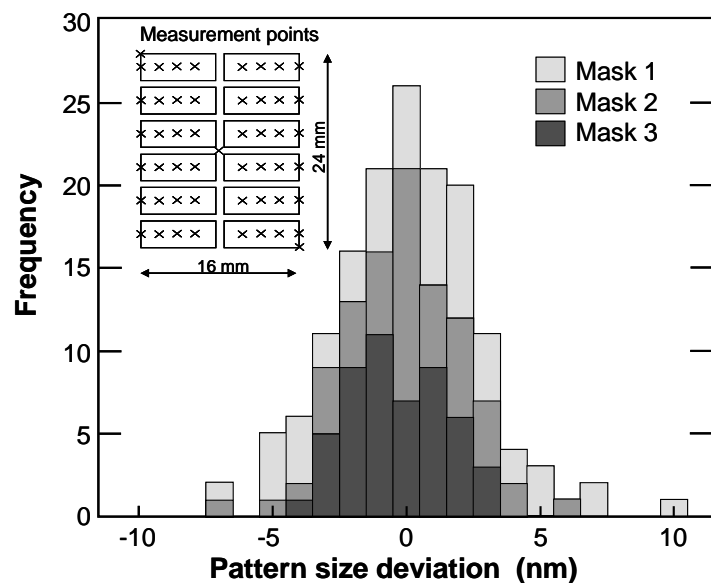


図8.8 64Mbit-DRAMのコンタクトホール用X線マスクの寸法精度測定結果. ばらつきは $3\sigma = 8 \text{ nm}$.

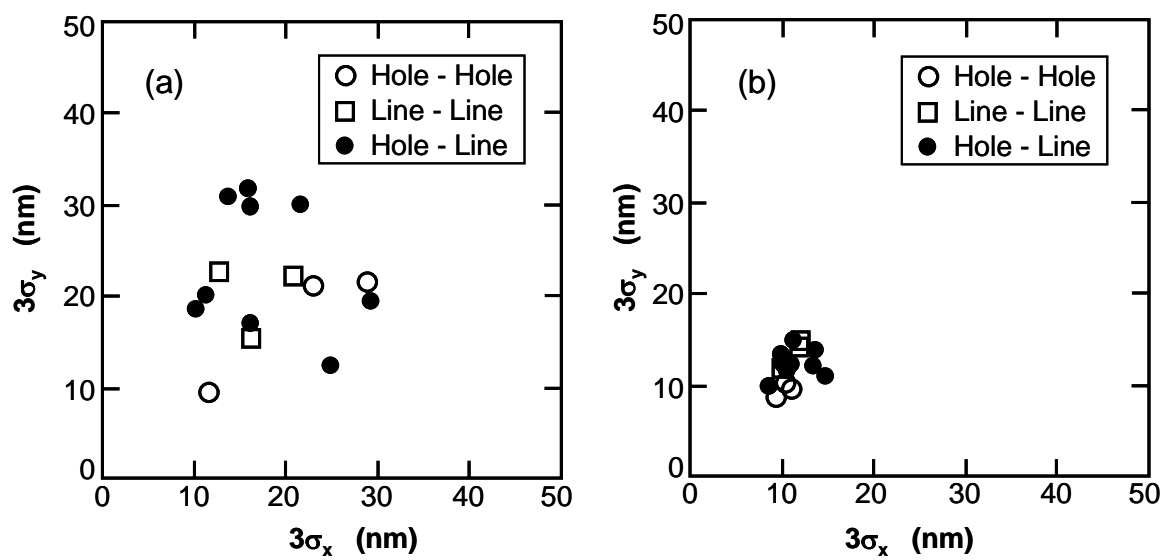


図8.9 64Mbit-DRAM用X線マスクの重ね合わせ精度測定結果. コンタクトホール用マスク3枚と配線用マスク3枚のすべての組み合わせについて表示. (b) は, (a) に示すマスク間重ね合わせ精度測定結果から, 倍率成分と直交成分を除去した結果.

8.1.4 結論

1. WTiN吸収体とSiCメンブレンを用いて140 nmルール of 1Gbit-DRAM試作用の4層組みX線マスクを作製した。電子線多重描画を行ったが、パターン寸法精度は、配線（一次元）パターン、二次元パターンに対し、それぞれ10% (3σ), 15–20% (3σ) であり、電子線描画装置そのものの高精度化が必要であることが明らかとなった。バックエッチ後にパターン形成を行うメンブレンプロセス、ステップアニールによる吸収体応力制御や多重描画法の採用により、接合前のマスク間重ね合わせ精度は50 nm以下に改善された。試作したマスクは1Gbit-DRAM試作に供され、PXL技術の実用性の実証に寄与した。
2. WTiN吸収体とSiCメンブレンを用いて250 nmルール of 64Mbit-DRAM用の2層組みX線マスクを作製した。高精度の電子線描画装置を用いることでパターン寸法精度は $3\sigma = 8$ nmに改善された。さらに、一体型プロセスを採用することにより、マスク間重ね合わせ精度は、30 nmレベルに改善され、最良の組み合わせでは10 nmレベルが達成された。

8.2 ダイヤモンドメンブレンとWTiN吸収体を用いた第二世代X線リソグラフィ用X線マスクの作製と評価

8.2.1 序論

X線リソグラフィ (PXL) 技術は、長い開発の歴史を有し、100 nm 世代の露光精度も実用的な X 線露光装置 (XRA) [13] を用いて実証された。そこでは、X 線マスク用高精度電子線描画装置 (EB-X3) [14, 15] を用いて作成された高精度 X 線マスク [16] が用いられた。また、X 線源である SR リングについても商用リングが開発されている [17]。さらに、50 nm 以下の解像度を有する高スループット露光技術として、第二世代 X 線リソグラフィ技術 (PXL-II) が 1999 年に提案された [18]。この技術は、光源と露光装置については既存装置を用い、X 線ミラー材料、X 線マスクメンブレン材料、およびレジスト材料を変更するだけで、従来の PXL より高解像度で高スループットの露光を可能とする。PXL-II では、レジストに吸収される X 線がより短波長化、狭帯域化するとともに、レジストへの吸収量が大きく増大する。X線を過度に短波長化することは、Si プロセスウエハからの二次電子を増大させ、かえって解像度を悪化させることが従来から知られているが、糸賀らは、X 線吸収量を増大させるためにレジストに含有させる原子が、二次電子効果を抑制することを示した [19]。渡邊らは、マスク-ウエハ間ギャップ 10 μm で、短波長で狭帯域の X 線を用いて 50 nm パターンの形成に成功した [20]。吉瀬らは、臭素 (Br) をレジストに含有させることによる解像度向上効果を示した [21]。また、米国 Wisconsin 大においても PXL-II の研究が行われ、35 nm 世代まで使用可能であることが示された [22, 23]。

これまで、第 7 章に示したように、X 線マスクの位置歪低減という観点から、SiC メンブレンよりヤング率が高いダイヤモンドメンブレンの実用化研究を行ってきたが [24, 25]、ダイヤモンドメンブレンは、短波長の X 線に対する透過率が高く、PXL-II のキー材料でもある。

本節では、PXL-II 用 X 線マスクへのダイヤモンドメンブレンの適用に向け、3つの目的で研究を行った。第 1 の目的は、典型的な PXL-II 露光システムにおいてレジストに吸収されるエネルギーを計算することにより、PXL-II におけるダイヤモンドメンブレンの厚さの限界を明らかにすることである。第 2 の目的は、ダイヤモンドメンブレン上での WTiN 吸収体の微細吸収

体パターンの形成について検討を行うことである。さらに、第3の目的は、厚いダイヤモンドメンブレンを用いた PXL-II 用 X 線マスク前面の平面度について、解析的・実験的に調べることである。X 線転写の解像度 R は、 $R = k(\lambda \cdot g)^{1/2}$ で表される [26]。ここで、 k は定数、 λ は X 線の波長、 g はマスクウエハ間ギャップである。さらなる解像度向上には、より狭いマスクウエハ間ギャップでの露光が求められるが、狭ギャップで高いスループットを維持するためには、露光時のステップ移動によるメンブレン振動の静定時間を抑制する必要がある。そのためには X 線マスク前面の平坦性が求められ、例えば、X 線露光装置 XRA におけるマスク前面の平面度の仕様は、応力が 150 MPa、厚さが 2 μm の X 線マスクメンブレンの場合、2 μm である。

8.2.2 ダイヤモンドメンブレンの厚さに関する検討

(1) レジストのエネルギー吸収の計算

本項では、PXL-II におけるダイヤモンドメンブレンの厚さとレジスト吸収量の計算を通じて、適切なダイヤモンドメンブレンの厚さを明らかにする。表 8.1 に、従来の PXL システムと第二世代 PXL-II システムに関する緒元を示す。光源である SR リングとしては、電子エネルギー 1 GeV、磁場 1.4 T の常電導タイプのものを想定した。ビームラインは、XRA と同様の入射角 89 度の 2 枚の非球面ミラー [27] を備えるものとする。ミラー表面材料は、PXL では SiC、第二世代 PXL-II ではロジウム (Rh) とした。ミラーの表面粗さは 0.5 nm を仮定し、散乱損失は Debye-Waller factor [28] から計算した。厚さ 1 μm のダイヤモンド製フィルタは、長波長の X 線を吸収し、Be 窓の過熱を防止するためのものである。Be 窓の厚さは 20 μm とした。従来の PXL 用 X 線レジストは、PHS (polyhydroxystyrene, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$) で密度 1.2 g/cm^3 、PXL-II 用レジストは、Br 含有 PHS ($\text{C}_8\text{H}_{6.5}\text{Br}_{1.5}\text{O}$)、密度 2.0 g/cm^3 とした。

(2) 計算結果と考察

図 8.10 と表 8.2 に、PXL と PXL-II におけるレジストの X 線吸収量の計算結果を示す。厚さ 2 μm のダイヤモンドメンブレンを用いた PXL-II におけるレジストの X 線吸収量は、厚さ

2 μm の SiC メンブレンを用いた従来 PXL に比べ 7.3 倍となる. 厚さ 5 μm のダイヤモンドメンブレンを用いた PXL-II の場合でも, 従来 PXL より約 5 倍のエネルギー吸収量であり, 厚さ 20 μm の場合で従来の PXL と同等のエネルギー吸収量となる. PXL-II における吸収 X 線の平均波長は, 従来 PXL の場合に比べ短波長化し, ダイヤモンドメンブレン厚さの増加に従い, より短波長化する.

表 8.1 従来 PXL と PXL-II の諸元.

Conditions			Conventional PXL	PXL-II
SR ring			1 GeV×1.4 T, Normal conducting type	
Beamline	Thermal filter		Diamond 1μm ^t	
	Mirror	Design	Two aspheric mirrors system	
		Incident angle	89 °	
		Material	SiC	Rh
	Window		Be 20 μm ^t	
Mask membrane			SiC 2μm ^t	Diamond 2–20 μm ^t
Resist	Material		PHS (C ₈ H ₈ O)	Br-PHS (C ₈ H _{6.5} Br _{1.5} O)
	Density		1.2 g/cm ³	2.0 g/cm ³

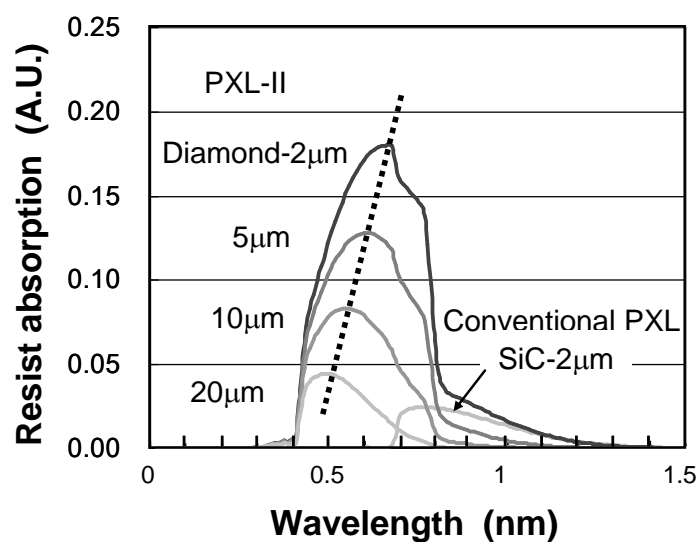


図 8.10 従来 PXL と PXL-II におけるレジスト吸収スペクトル.

表 8.2 従来 PXL と PXL-II におけるレジスト吸収の計算結果.

X-ray mask membrane		Resist absorption (relative)	Average wavelength (nm)
Conventional PXL	SiC 2 μm^t	1	0.90
PXL-II	Diamond 2 μm^t	7.3	0.66
	5 μm^t	4.9	0.63
	10 μm^t	2.8	0.59
	20 μm^t	1.2	0.55

PXL-II における厚いダイヤモンドメンブレンは多くの利点を有する. 第 1 の利点は, X 線マスクのパターン位置精度の改善である. 厚さ 5 μm のダイヤモンドメンブレンは, 厚さ 2 μm の SiC メンブレンに比べ, 厚さで 2.5 倍, ヤング率で 2.5 倍, 併せて約 6 倍高剛性である. このことにより, 吸収体応力によって生じる吸収体エッチング時のパターン位置歪は数分の一になる. 本研究で開発した低応力 WTiN 吸収体と組み合わせることにより, 吸収体エッチング歪の問題はほぼ解決されと考えられる.

第 2 の利点は, スループットの向上である. 厚さ 5 μm のダイヤモンドメンブレンを用いた PXL-II におけるレジストの X 線吸収量は, 表 8.2 に示すように従来 PXL に比べ, 約 5 倍大きい. これにより露光時間が 1/5 に減少しスループットが改善される. スループットに影響するもう一つの因子は, 露光時のステップ移動に伴うマスク振動の静定時間であるが, これもメンブレンの高剛性化により低減される. メンブレン振動を抑制するためには, マスク前面の平面度を改善する必要があるが, 8.2.4 項で後述するように, 厚さ 5 μm のメンブレンの場合でも, 小さな穴のサポートリングを用いることで 1 μm 以下のマスク平面度が達成可能である.

第 3 の利点は, 微細化である. 上述のようにメンブレンの振動が小さくなれば, より狭いマスクウエハ間ギャップでの露光が可能となり, PXL-II 自体の微細化効果と併せて, より微細なパターン転写が可能となる.

以上から, PXL-II 用 X 線マスクには厚さ数 μm のダイヤモンドメンブレンが適切であると考えられる. ただし, 後で図 8.14 に示すように, 厚さ 5 μm のダイヤモンドメンブレンの CVD

成膜後の表面粗さは 200 nm (rms) であり, 図 8.15(c) に示す表面粗さ 3nm (rms) 程度にするには, 高スループットの研磨方法の開発が必要である.

8.2.3 ダイヤモンドメンブレンを用いた X 線マスクの試作と評価

(1) X 線マスク作製工程

図 8.11 に, ダイヤモンドメンブレンを用いた X 線マスクの作製工程を示す. 3 インチ Si ウエハ上に化学気相成長法 (CVD 法) で多結晶ダイヤモンド膜を成膜し, その表面を化学機械研磨法 (CMP 法) で研磨した. 研磨後の表面粗さは原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて測定した. 続いて, ダイヤモンドメンブレン上に, DC マグネトロンスパッタ法により Ar-O₂ 混合ガスを動作ガスとして厚さ 0.1 μm の ITO を, さらに Ar/N₂ 混合ガスを動作ガスとして厚さ 0.27 μm の WTiN 吸収体と厚さ 0.015 μm の CrN エッチマスクを成膜した. WTiN と CrN の成膜後にバックエッチを行い, 厚さ 0.1 μm の電子線レジスト (ZEP520-12) を回転塗布した. 電子線描画は, ポイントビーム型電子線描画装置 (VB-5HR, Leica 製) を用い, 描画パターンの寸法精度, 位置精度, エッジ粗さを改善するため, 多重描画法 [10] を用いた. レジストの現像後, Cl₂/O₂ ガスにより CrN エッチマスク層をエッチングし, さらに CrN をマスクとして SF₆/CHF₃ ガスにより WTiN 吸収体パターンを形成し, その後 CrN を除去した. ここで, エッチング装置としては電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマエッチング装置を用い, WTiN 吸収体のエッチングではダイヤモンドメンブレンを -50°C に冷却した [11]. X 線マスクのパターン位置歪を低減するため, Si ウエハのサポートリングへの接合は, パターニング工程より先に行うことが望ましいが, 本実験では簡単のため, バックエッチされた Si ウエハを, 最後に SiC セラミクス製のサポートリングにエポキシ接着剤で固定した.

図 8.12 に, SF₆ ガス濃度および RF パワーと WTiN のエッチング速度の関係を示す. SF₆ ガス濃度の増加, RF パワーの増大に従い, エッチング速度は増加するが, エッチング残渣が増加した. これは, エッチングの異方性が強すぎるためと考えられる. 図 8.13 に, RF パワーを 0.77 W/cm² とし, エッチングガス中の SF₆ 濃度を変化させたときの 50 nm L&S-WTiN 吸収体パターンの断面形状を示す. サイドエッチ量を観察するため, CrN エッチマスクは除去

していない. SF_6 濃度が小さいほど, CHF_3 の側壁保護作用によりサイドエッチ量が小さいことがわかる. 以上より, 本研究では RF パワーを 0.77 W/cm^2 , SF_6 濃度を 20% とし, ダイヤモンドメンブレン上での微細パターン形成を行った.

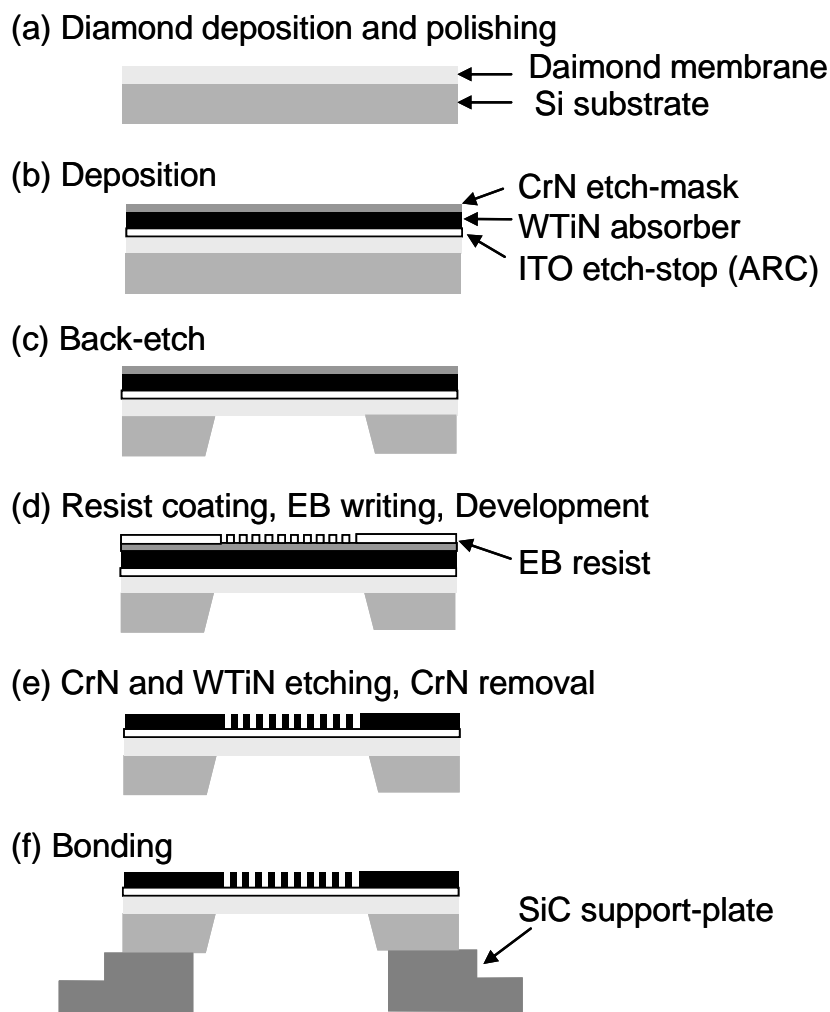


図 8.11 ダイヤモンドメンブレンを用いた X 線マスクの作製工程.

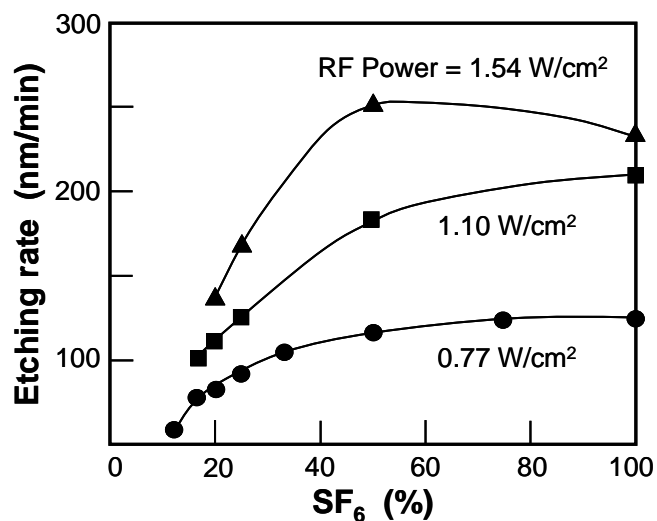


図 8.12 WTiN 吸収体のエッチング速度の SF₆ 濃度, RF パワー依存性.

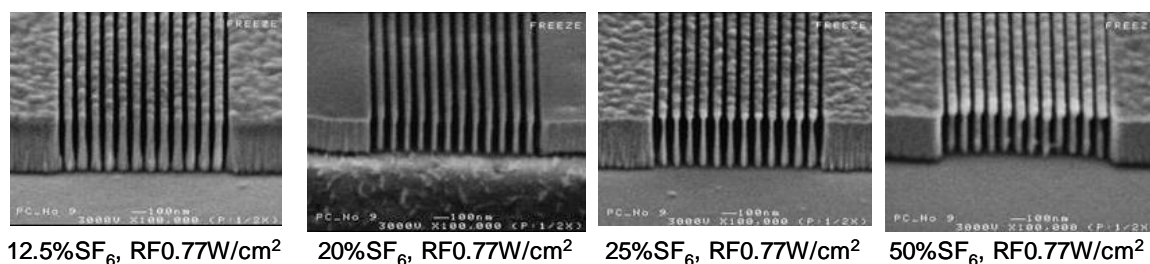


図 8.13 WTiN 吸収体パターンの断面 SEM 写真 (50 nm L&S パターン).

CVD ダイヤモンド膜は多結晶であり, 図 8.14 に示すように厚さの増大に伴い成膜後の表面粗さが増大する. 2.2.2 項で述べたように, 粗面上に成膜された WTiN 吸収体膜は柱状構造となるため, 安定応力を有するアモルファス構造の WTiN 吸収体膜を得るにはダイヤモンドメンブレン表面の平滑化が必要である. そこで, 必要な平滑化の程度を明らかにするためダイヤモンドメンブレンの表面粗さと WTiN 吸収体パターンのエッジ粗さの関係について調べた. 図 8.15 に, (a) 研磨 SiC メンブレン上, (b) 粗く研磨されたダイヤモンドメンブレン上, (c) 十分に研磨されたダイヤモンドメンブレン上における, 35 nm L&S-WTiN 吸収体パターンの断面 SEM 写真, および 50 nm L&S-WTiN 吸収体パターンの上面 SEM 写真を示す. すべての場合で, 吸収体厚さは 0.27 μm である. 粗いダイヤモンドメンブレン上では, 吸収体

表面に凹凸が観察され、エッチング後のパターンエッジも粗い。一方、表面粗さ 2.6 nm (rms) のダイヤモンド膜上では、SiC 膜上と同等のパターンが得られている。

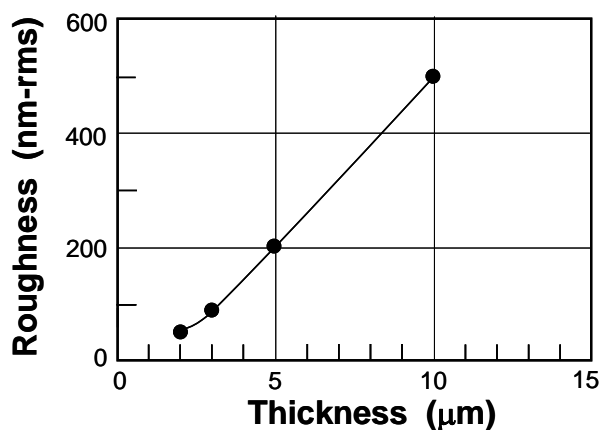


図 8.14 CVD ダイヤモンド膜の厚さと表面粗さの関係。

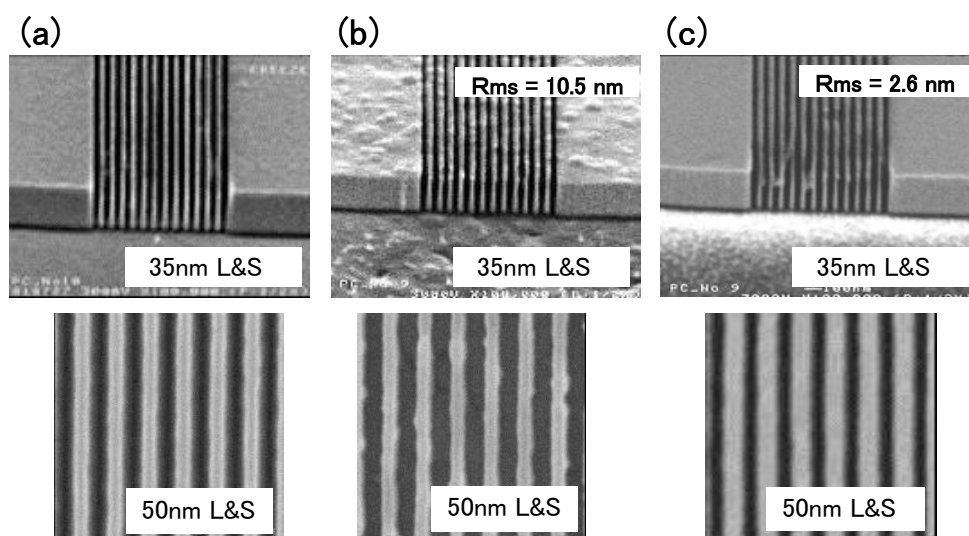


図 8.15 微細 WTiN 吸収体パターン断面および上面 SEM 写真。

(a) 研磨された SiC 膜上、(b) 粗いダイヤモンド膜上、(c) 研磨されたダイヤモンド上。

(2) 評価結果

図 8.16 に、ダイヤモンド膜を用いた X 線マスクと、膜領域のパターンレイアウトを示す。この X 線マスクは X 線露光機 XRA の形状仕様に合わせるため、外径 4 インチのリング状部品を備えており、PXL-II のコンセプト実証および従来 PXL の解像度限界の評

価に用いられた [20,21]. さらに, 図 8.17 に示すように, 研磨したダイヤモンドメンブレン上で, アスペクト比 9–10 の微細な WTiN 吸収体パターン (27.5 nm L&S, および 30 nm 孤立スペース) の形成が実証された. 図 8.18 に, SiC メンブレン上とダイヤモンドメンブレン上で形成された WTiN 吸収体パターンの寸法精度を示す. パターン寸法の線形性, 寸法精度とも, ダイヤモンドメンブレン上の結果が SiC メンブレンの場合と同等であることがわかる.

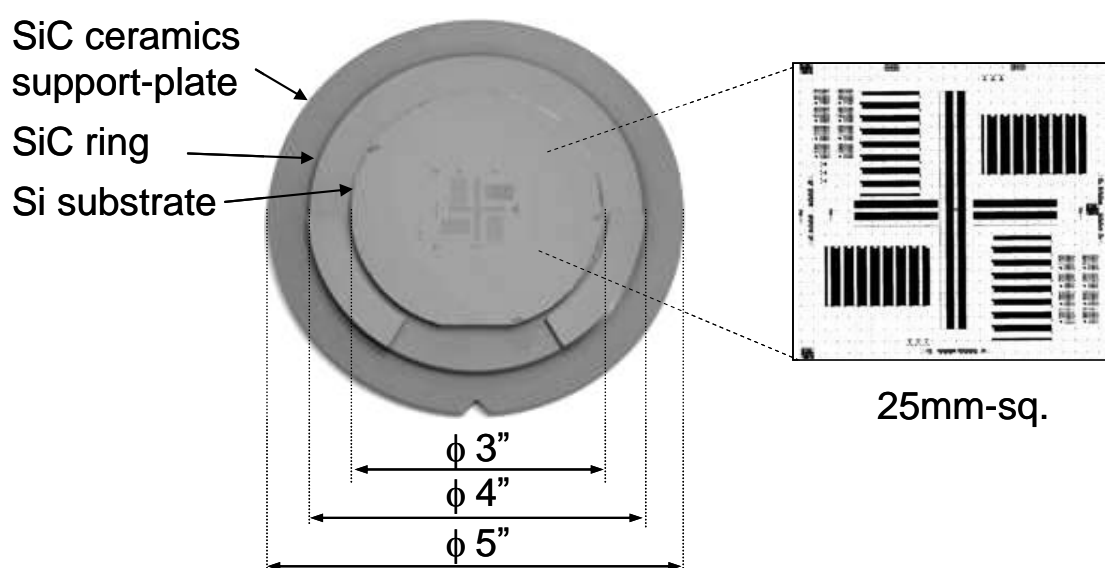


図 8.16 ダイヤモンドメンブレンを用いた X 線マスクとメンブレン領域のパターンレイアウト.

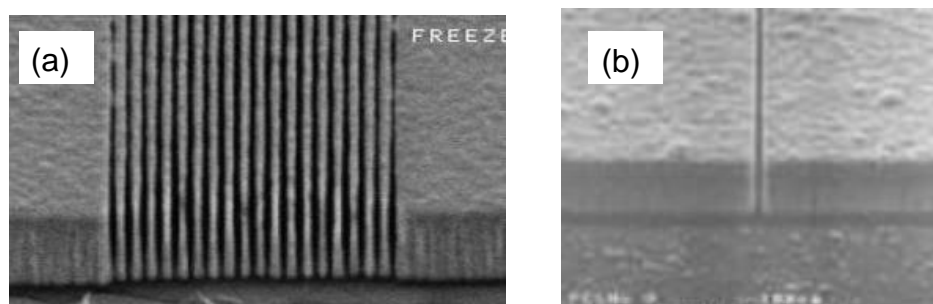


図 8.17 ダイヤモンドメンブレン上の WTiN 吸収体の微細パターンの断面 SEM 写真.
(a) 27.5 nm L&S パターン, (b) 30 nm 孤立スペースパターン.

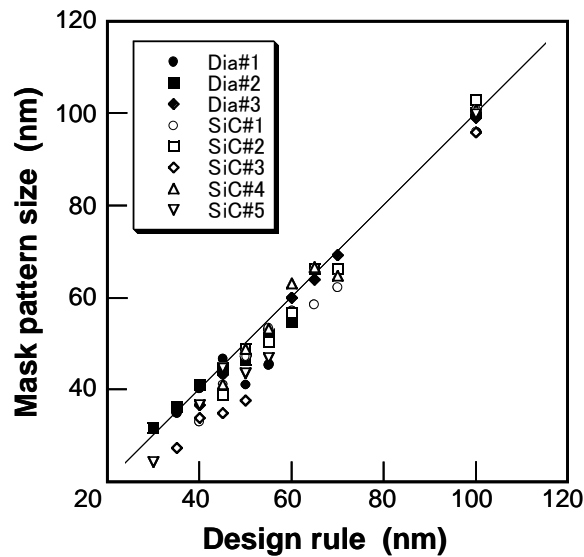


図 8.18 SiC メンブレン上およびダイヤモンドメンブレン上で形成された WTiN 吸収体パターンの寸法精度.

8.2.4 マスク前面の平面度

メンブレンの引張応力により, 図 8.19 中に示すようなウエハの沈み込み (面外変形) が生じる. 第 5 章で, マスク形状と沈み込みの関係の計算式を導出し [29], サポートプレート穴のサイズをメンブレン窓サイズに近づけることにより沈み込みを小さくできることを示した. この沈み込みの問題は, 厚いダイヤモンドメンブレンを用いる PXL-II の場合は, 従来 PXL 以上に重要である. 本項では, 厚いメンブレンを用いた場合のマスク前面平面度とマスク形状の関係を計算から明らかにするとともに, SiC メンブレン付 Si ウエハをサポートプレートに接合したときのマスク前面平面度を実測した.

図 8.19 に, メンブレン厚さが 5 μm , メンブレン応力が 200 MPa, Si ウエハの厚さが 0.625 mm の場合の, Si ウエハの面外変形の計算結果を示す. 計算には, 第 5 章に示した計算式を用いた. サポートリング穴の大きさをバックエッチ領域の大きさに近づけ, ひさし状の部分の長さ L を 4 mm 以下にすることで, 厚さ 5 μm のメンブレンに対しても面外変形を 1 μm 以下にできることがわかる.

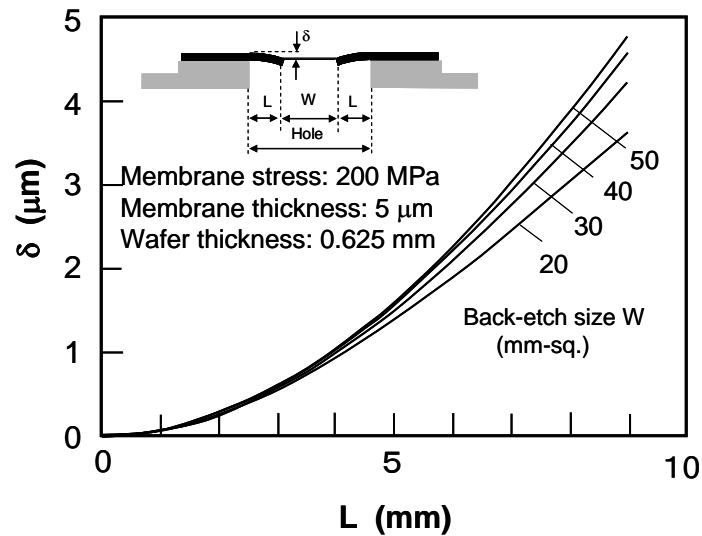


図 8.19 サポートプレート形状（ひさし状部分の長さ）とマスク前面平面度の関係。

L を小さくすることで面外変形を小さくできることを実証するため、バックエッチされた直径 4 インチ、厚さ 0.625 mm の Si ウエハをサポートプレートに接合し、Si ウエハ前面の平面度を計測した。メンブレンの厚さは 2 μm、応力は 150–300 MPa、メンブレン窓の大きさは 25–39 mm 角、サポートプレート穴は 30–52 mm 角であり、 L 値は 2–6 mm に相当する。図 8.20 に示すように、19 枚すべてのサンプルに対し、1 μm 以下の平面度が得られた。この平面度はメンブレン応力によるメンブレン部の面外変形以外に Si ウエハとサポートプレートの加工誤差を含んだ値であり、優れた平面度の X 線マスクの作製可能性が実証された。

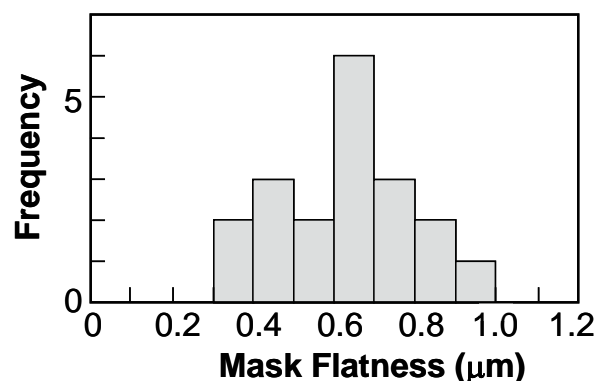


図 8.20 X 線マスク前面の平面度計測結果。実験に用いた 19 枚のサンプルのメンブレン窓/サポートプレート穴の辺長の組み合わせは、25 mm/30 mm (4 枚), 32 mm/36 mm (1 枚), 39 mm/44 mm (11 枚), 32 mm/44 mm (1 枚), 32 mm/52 mm (2 枚)。

8.2.5 結論

1. PXL-II 用 X 線マスクのダイヤモンドメンブレンの厚さとレジストの X 線吸収量の関係を計算した. PXL-II では, 厚さ 5 μm のダイヤモンドメンブレンを用いてもレジストの X 線吸収量は, 厚さ 2 μm の SiC メンブレンを用いた従来 PXL の場合の 5 倍となる. 厚さ 5 μm のダイヤモンドメンブレンの剛性は厚さ 2 μm の SiC メンブレンの約 6 倍であり, 吸収体エッチング歪の問題は大きく軽減される.
2. ダイヤモンドメンブレンの表面粗さが吸収体パターン品質に及ぼす影響について実験的に調べ, 表面粗さ 3 nm (rms) 程度まで研磨することで, SiC メンブレン上と同等の結果が得られることを明らかにした. さらに, ダイヤモンドメンブレン上で, パターン寸法 30 nm, アスペクト比 9-10 の WTiN 吸収体パターンの形成を実証した.
3. 厚さ 5 μm のメンブレンを用いても, バックエッチ領域の大きさに対するサポートリングの穴の大きさを適正化することで, 1 μm 以下のマスク前面平面度が得られることを計算で示した. また, 厚さ 2 μm のメンブレンを用いた接合実験により, サポートプレート of 加工誤差を含めたマスク前面平面度が 1 μm 以下であることを実証した.

引用文献

- [1] H. Yabe, K. Marumoto, S. Aya, M. Matsuba, K. Sasaki, Y. Watakabe, and Y. Matsui, "Sputtered W-Ti film for x-ray mask absorber," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, pp. 4210-4214, 1992.
- [2] K. Marumoto, H. Yabe, S. Aya, K. Kise, and Y. Matsui, "Total evaluation of W-Ti absorber for x-ray mask," Proc. SPIE, Vol. 2194, pp. 221-230, 1994.
- [3] H. Okuyama, Y. Yamashita, K. Marumoto, H. Yabe, Y. Matsui, Y. Yamaguchi, T. Shoki, and H. Nagasawa, "Synchrotron irradiation stability of x-ray masks utilizing stress-free W-Ti absorbers and SiC membranes," Proc. SPIE, Vol. 2194, pp. 144-152, 1994.
- [4] K. Kise, S. Aya, H. Yabe, K. Marumoto, T. Hifumi, and Y. Matsui, "Electron Beam Writing Techniques for Fabricating Highly Accurate X-Ray Masks," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, pp. 6738-6742, 1995.
- [5] Y. Nishioka, K. Shiozawa, T. Oishi, K. Kanamoto, Y. Tokuda, H. Sumitani, S. Aya, H. Yabe, K. Itoga, T. Hifumi, K. Marumoto, T. Kuroiwa, T. Kawahara, K. Nishikawa, T. Oomori, T. Fujino, S. Yamamoto, S. Uzawa, M. Kimata, M. Nunoshita, and H. Abe, "Giga-bit scale DRAM cell with new simple Ru/(Ba,Sr)TiO₃/Ru stacked capacitors using x-ray lithography," IEDM Tech. Dig., Washington, DC, Dec.1995, pp. 903-905.
- [6] H. Sumitani, K. Itoga, H. Shimano, S. Aya, H. Yabe, T. Hifumi, H. Watanabe, K. Kise, M. Inoue, K. Marumoto, Y. Nishioka, H. Abe, N. Mizusawa, K. Saitoh, Y. Fukuda, and S.

- Uzawa, "Application of SR Lithography to 0.14 μm Device Fabrication," Proc. SPIE, Vol. 2723, pp. 222-236, 1996.
- [7] H. Yabe, K. Kitamura, and S. Ami, "Fabrication and performance of x-ray masks," Dig. Papers 1998 Int. Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography (XEL'98), Yokohama, Nov. 1998, P1-4-1.
- [8] Yoh-Ichi Yamaguchi, Norimichi Annaka, Tsutomu Shoki, Isao Amemiya, Hiroyuki Nagasawa, Hiroyuki Kosuga, and Osamu Nagarekawa, "Properties of SiC Film As X-Ray Mask Membrane," MRS Proc., Vol. 306, pp. 197-210, 1993.
- [9] T. Fujino, K. Sasaki, K. Marumoto, H. Yabe, N. Yoshioka, and Y. Watakabe, "X-Ray Mask Fabrication Process using Cr Mask and ITO Stopper in the Dry Etching of W Absorber," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, pp. 4086-4090, 1992.
- [10] S. Aya, K. Marumoto, H. Yabe, and Y. Matsui, "Improvement of Pattern and Position Accuracies by Multiple Electron Beam Writing for X-Ray Mask Fabrication," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, pp. L1707-L1710, 1993.
- [11] K. Marumoto, H. Yabe, S. Aya, M. Matsuba, K. Sasaki, Y. Watakabe, and Y. Matsui, "Fine Pattern Etching of W-Ti Absorber for X-ray Mask with Electron Cyclotron Resonance Discharge Plasmas," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, pp. 5918-5923, 1993.
- [12] K. Marumoto, H. Yabe, S. Aya, K. Kise, S. Tanji, and N. Minami, "Highly Stiff X-Ray Mask Blank with Heat Resistance and Inertness to Chemicals," Proc. SPIE, Vol. 2793, p.188-196, 1996.
- [13] H. Sumitani, M. Suita, S. Mitsui, H. Aoyama, K. Fujii, H. Watanabe, T. Taguchi, and Y. Matsui, "Evaluation of new x-ray stepper, the XRA," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 19, pp.

2448-2454, 2001.

- [14] M. Ezaki, Y. Nakayama, Y. Kikuchi, S. Tsuboi, H. Watanabe, H. Aoyama, Y. Matsui, T. Morosawa, S. Ohki, K. Saito, and T. Matsuda, "Critical-Dimension Controllability of Chemically Amplified Resists for X-Ray Membrane Mask Fabrication," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, pp. 6908-6913, 2000
- [15] S. Ohki, T. Watanabe, Y. Takeda, T. Morosawa, K. Saito, T. Kunioka, J. Kato, A. Shimizu, T. Matsuda, S. Tsuboi, H. Aoyama, H. Watanabe, and Y. Nakayama, "Patterning performance of EB-X3 x-ray mask writer," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 18, pp. 3084-3088, 2000.
- [16] S. Tsuboi, Y. Nakayama, H. Sumitani, Y. Tanaka, and T. Iwamoto, "Recent progress in $1\times$ x-ray mask technology: Feasibility study using ASET-NIST format TaXN x-ray masks with 100 nm rule 4 Gbit dynamic random access memory test patterns," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 19, pp. 2416-2422, 2001.
- [17] T. Hori and T. Takayama, "Status of "AURORA-2S" and Its Facility for X-ray Lithography," *Proc, EPAC 2000, Vienna, Austria*, pp. 628-630, 2000.
- [18] T. Kitayama, K. Itoga, Y. Watanabe, and S. Uzawa, "Proposal for a 50 nm proximity x-ray lithography system and extension to 35 nm by resist material selection," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 18, pp. 2950-2954, 2000.
- [19] K. Itoga, K. Marumoto, T. Kitayama, H. Sumitani, M. Amamiya, and Y. Watanabe, "Effect of secondary electron from the substrate in x-ray lithography using harder radiation spectra," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 19, pp. 2439-2443, 2001.
- [20] H. Watanabe, K. Marumoto, H. Sumitani, H. Yabe, K. Kise, K. Itoga, and S. Aya, "50

- nm Pattern Printing by Narrowband Proximity X-ray Lithography,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41, pp. 7550-7555, 2002.
- [21] K. Kise, K. Marumoto, H. Watanabe, K. Itoga, T. Kumada, and T. Kitayama, “Suppression of secondary electron blur by using Br-containing resists in x-ray lithography,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 20, pp. 2953-2957, 2002.
- [22] M. Khan, G. Han, G. Tsvi, T. Kitayama, J. Maldonado, and F. Cerrina, “Can proximity x-ray lithography print 35 nm features? Yes,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 19, pp. 2423-2427, 2001.
- [23] M. Khan, F. Han, B. Bollepalli, F. Cerrina, and J. Maldonado, “Extension of x-ray lithography to 50 nm with a harder spectrum,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 17, pp. 3426-3432, 1999.
- [24] K. Marumoto, H. Yabe, Y. Matsui, H. Yamashita, and N. Kikuchi,” Fabrication of Diamond Membranes for X-Ray Masks by Hot-Filament Method,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 31, pp. 4205-4209, 1992.
- [25] H. Yoshikawa, N. Kikuchi, H. Yamashita, Y. Matsui, and K. Marumoto, “Application of Diamond Films for Membrane of X-Ray Lithography,” *Proc. 2nd. International Conference on the Applications of Diamond Films and Related Materials*, Tokyo, pp. 445-450, 1993.
- [26] S. Okazaki, “Lithography Prospect for 0.18- μ m Techonology and Beyond,” *IEDM Tech. Dig.* 96, pp. 57-60, 1996.
- [27] Y. Watanabe, S. Hara, N. Mizusawa, Y. Fukuda, and S. Uzawa, “Novel illumination system of synchrotron radiation stepper with full field exposure method,” *J. Vac. Sci.*

Technol. B, Vol. 15, pp. 2503-2508, 1997.

[28] Y. Tzeng, "Diamond Transmissive Windows," *Diamond films & Technol.*, Vol. 1, pp. 31-54, 1991.

[29] Kenji Marumoto, Sunao Aya, Hideki Yabe, Tatsunori Okada, and Hiroaki Sumitani, "Theoretical Analysis on Mechanical Deformation of Membrane-Based Photomask Blanks," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 51, 046505 (7 pages), 2012.

第 9 章

結論

X 線リソグラフィ (PXL) 用 X 線マスクの吸収体応力に起因するパターン位置歪の低減に向け、アモルファス WTiN 吸収体の成膜、応力制御、エッチング技術の開発を行い、WTiN が応力制御性、応力安定性、微細加工性にすぐれた吸収体材料であることを示すとともに、再現性、面内均一性を含め、数 MPa 以下の低応力化を達成した。続いて、吸収体エッチング、マスク洗浄、マスク作製工程中の変形に起因する吸収体の応力変化を明らかにし、これらによるパターン位置歪を低減する技術も開発した。低応力吸収体の実現と、バックエッチと接合をパターンニングに先立って行う一体型プロセスおよび高精度電子線描画技術の採用により、実用レベルのパターン位置精度を有する X 線マスクの作製可能性を実証した。さらに、パターン位置歪低減に向けダイヤモンドメンブレンと SiC サポートプレートを開発を行った。第二世代 X 線リソグラフィ (PXL-II) 技術では、厚膜のダイヤモンドメンブレンの使用によりパターン位置歪が大きく抑制されることを示すとともに、50 nm 以下の微細吸収体パターンを備えた PXL-II 用 X 線マスクの作製可能性を実証した。

9.1 総括

まず、第 2 章、第 3 章では、応力制御性と安定性、微細加工性にすぐれた WTiN 吸収体の基本特性を明らかにするとともに、面内均一性を含む応力制御法の提案を行った。

第 2 章では、応力安定性と微細加工性を備えた WTiN アモルファス吸収体膜の成膜法の開発、微細加工性、応力の制御性と安定性の実証、および反射防止膜 (ARC) 等周辺材料の開発を行い、アモルファス WTiN が X 線マスク用吸収体として優れた性質を有すること

を総合的に検証した.

1. Ti-WターゲットとAr/N₂混合ガスを用いたDCマグネトロンスパッタ法により, 低応力でアモルファス構造のWTiN膜の成膜条件について明らかにした. アモルファスWTiN膜の表面は平滑でAFMで計測した粗さは2 nmであった. また, 密度も従来の柱状構造の場合 (14 g/cm³) に対し, 16–17 g/cm³と20%程度改善された. さらに, 種々の下地上での成膜実験から, 下地の表面粗さがWTiNの結晶構造に大きな影響を及ぼすことを明らかにした.
2. X線マスクの位置歪の低減に必須である吸収体の低応力化を達成するため, 計測精度の改善に取り組み, $\pm 1^{\circ}\text{C}$ で制御した環境下で基板の反りをFizeau干渉計により計測することによって, 応力計測精度を ± 1 MPaまで改善した. これをもとに, ステップアニール法を提案し, 3 MPa以下の低応力吸収体を実現した. さらに, 低応力化したWTiN吸収体の応力が空気中やX線照射に対して1 MPaのレベルで安定であることを実証した.
3. CrエッチマスクとITOエッチストッパを用い, ECR装置による吸収体膜のエッチング特性について調べた. SF₆/CHF₃混合ガスを用い, 基板ステージを-50°Cに冷却することにより, 高い異方性と選択性を備えたWTiNのエッチングを実証し, 60 nmラインアンドスペース (L&S) パターンや1 Gbit-DRAMパターンを形成した. また, ITOエッチストッパが, 反射防止膜としても機能することを示した.

第3章では, WTiN 吸収体応力の面内均一性の改善を行った.

1. 吸収体の面内応力分布とパターン位置歪の関係の計算により, コンタクトホール用マスクとL&S パターン用マスクの最大重ね合せ誤差を5 nm以下に抑制するための吸収体応力分布の基準は, 放射状応力分布の場合, 30 mmのメンブレン窓に対し, それぞれ10 MPaであることを示した.
2. 温度分布アニール (SVA) 法により, WTiN吸収体膜の面内応力均一性を, 30 mmの領域に対し, 8.5 MPaに改善した.
3. スパッタ成膜時のターゲット-基板間の幾何学的関係と面内応力分布について実験的に調べ, 軸方向距離は応力分布への影響は少ないが, 水平方向距離は応力分布に影響

が大きいことを明らかにした。さらに、ターゲットに対し適切な位置で基板を自転させることにより応力の面内均一性を改善できることを示し、ステップアニール法と組み合わせることにより、25 mm 角の領域で平均応力 ± 4 MPa 以下、面内分布 ± 3 MPa 以下という優れた面内均一性とバッチ内・バッチ間再現性をもつ低応力吸収体を実現した。

以上の低応力 WTiN 吸収体の成膜技術に基づき、続く第 4 章、第 5 章、第 6 章では、低応力化された吸収体応力の後続工程における変化について検討し、これらによるパターン位置歪を低減する技術を開発した。

第 4 章では、吸収体のエッチング時に新たに露出するパターン側壁の応力によるパターン位置歪の量を、モデルマスクの作製とパターン位置歪計測により明らかにし、それを抑制する方法を提案した。

1. パターン寸法が異なる（つまり側壁の総面積が異なる）2 種の L&S パターンを、同一マスク上に位置歪が最大となるパターン配置で形成し、エッチングによるパターン位置変化を調べ、100 nm ルールの L&S パターンで、ライン方向に 20 nm 程度の明確な異方性歪を観察した。この値から吸収体エッチングによる付加的応力が 10 MPa 程度であることを導き、位置歪を抑制するための対策を検討した。その結果、低コントラストマスクの利用や、X 線マスクの周辺領域の幅を小さくすることでパターン位置歪を数 nm レベルに抑制することが可能であり、100 nm 世代以降でも WTiN 吸収体を使用可能であることを明らかにした。

第 5 章では、マスクブランク作製工程におけるマスク基板の変形に伴う吸収体応力変化について検討した。

1. メンブレン成膜、メンブレン裏面エッチング、バックエッチ、接合を順次行う X 線マスク作製工程に対し、上記プロセスステップ毎の面外変形（OPD）と面内変位（IPD）を与える式を、円板の軸対称曲げの理論、および静水圧を受ける円筒の歪理論を用いて導出した。さらに、導出した式の妥当性を検証するため、バックエッチ後および接合後の OPD の計算結果を実測値と比較した。計算と実験結果は良い一致を示し、導出した式により、X

線マスクブランクの幾何条件と変形との関係を、一般化して求めることが可能となった。

2. 典型的な条件に対して、接合後のマスクブランク上で吸収体応力をゼロにするために必要な応力補償値を計算した。メンブレン裏面エッチングの後に吸収体成膜を行う場合、メンブレン応力200 MPa、メンブレン窓サイズ30 mm角、サポートプレート穴サイズ40 mm角の条件に対し、約3 MPaの応力補償が必要であることを明らかにした。

第6章では、X線マスク洗浄時のWTiN吸収体の溶解によるパターン位置歪について検討し、アルカリ水溶液中で電気化学ポテンシャルを制御する新しいX線マスクの洗浄方法(ECSC法)を開発した。

1. 従来の NH_4OH 水溶液中 ($\text{pH} = 11$) の洗浄では、WTiN表面は容易に5 nm程度エッチングされ、15 MPa程度の膜応力変化が発生することを明らかにした。その対策として、WTiN表面電位を負電位 ($V_s = -2.0 \text{ V}$) に制御することにより、エッチング深さは0.15 nm程度に減少し、応力変化もほとんどゼロに抑制された。また、ECSC法と従来洗浄法で粒子除去効率は90%レベルで同等であることを示した。

第7章では、X線マスクの位置精度改善に向け、2つの新材料(ダイヤモンドメンブレン、SiCサポートプレート)の開発を行い、以下の結論を得た。

1. ホットフィラメントCVD法によるダイヤモンド膜の成膜において、成膜温度や原料ガス組成によって膜応力を制御できること、臭素ドーピングによって導電性が改善されることを明らかにした。さらにSi基板の前処理とマイクロ波プラズマCVD法による成膜条件の最適化により、ダイヤモンドメンブレンの光透過率を改善し、X線マスク工程に耐える機械的強度を実証した。
2. マスクチャッキングによるパターン位置歪を低減できるSiCセラミクス製サポートプレートの実用化に向けて、SiウエハとSiCセラミクスをAu-Siはんだで接合する技術を開発した。620°Cと比較的高い接合温度にもかかわらず、Siウエハの反りの変化は1 μm 以下と小さく、接合後400°C×1時間の加熱に対しても安定であった。また、SiCセラミクス、Au-Siはんだとも、バックエッチに使用する強酸($\text{HF}+\text{HNO}_3$)に対して安定であることを確認した。

さらに、バックエッチされた SiC メンブレン付 Si ウエハを SiC サポートプレートに接合することで、耐熱性と耐薬品性を備えた X 線マスクブランクの作製可能性を実証した。

第 8 章では、SiC やダイヤモンドからなる高剛性メンブレンと WTiN 吸収体を組み合わせた X 線マスクを試作し、その評価を行った。試作したマスクは、半導体デバイスの開発や X 線露光技術の評価、半導体装置開発用パターン付ウエハ供給等に活用された。

1. WTiN 吸収体と SiC メンブレンを用いて 140 nm ルールの 1Gbit-DRAM 開発用の 4 層組み X 線マスクを作製した。電子線多重描画を行ったが、パターン寸法精度は、配線（一次元）パターン、二次元パターンに対し、それぞれ 10% (3σ), 15–20% (3σ) であり、電子線描画装置そのものの高精度化が必要であることが明らかとなった。バックエッチ後にパターン形成を行うメンブレンプロセス、ステップアニールによる吸収体応力制御、および多重描画法の採用により、接合前のマスク間重ね合わせ精度は 50 nm 以下に改善された。試作したマスクは 1Gbit-DRAM 開発に供され、PXL 技術の実用性の実証に寄与した。
2. WTiN 吸収体と SiC メンブレンを用いて 250 nm ルールの 64Mbit-DRAM 用の 2 層組み X 線マスクを作製した。高精度の電子線描画装置を用いることでパターン寸法精度は $3\sigma = 8$ nm に改善された。さらに、バックエッチと接合をパターニングに先立って行う一体型プロセスを採用することにより、マスク間重ね合わせ精度は 30 nm レベルに改善され、最良の組み合わせでは 10 nm レベルが達成された。
3. 厚さ 5 μm のダイヤモンドメンブレンの剛性は厚さ 2 μm の SiC メンブレンの約 6 倍であり、吸収体エッチング歪の問題は大きく軽減される。PXL-II 用 X 線マスクのダイヤモンドメンブレンの厚さとレジストの X 線吸収量の関係を計算し、PXL-II では、厚さ 5 μm のダイヤモンドメンブレンを用いてもレジストの X 線吸収量は、厚さ 2 μm の SiC メンブレンを用いた従来 PXL の場合の 5 倍となり、露光スループットが大きく改善されることを明らかにした。
4. ダイヤモンドメンブレンの表面粗さが吸収体パターン品質に及ぼす影響について実験的に調べ、表面粗さ 3 nm (rms) 程度まで研磨することで、SiC メンブレン上と同等の吸収体パターン品質が得られることを明らかにした。さらに、ダイヤモンドメンブレン上で、パターン

寸法 30 nm, アスペクト比 9–10 の WTiN 吸収体パターンの形成を実証した.

以上の一連の研究により, PXL 技術にとって最大の課題であった X 線マスクのパターン位置歪の抑制に対する指針を明らかにするとともに, 高パターン位置精度 X 線マスクの作製可能性を実証した.

9.2 今後の展開

半導体デバイスのパターン寸法が, 光リソグラフィで用いられる水銀 i 線の波長 365 nm より微細化され光リソグラフィの限界が懸念され出した 1990 年代から, 次世代リソグラフィ技術として多くの候補が取り上げられ開発競争が行われた. PXL 用 X 線マスクに関する本研究はそのような状況の中で行われたものであり, 本研究で対象とするパターン寸法も研究開始時点の 250 nm から, 最終的には 6 世代進んだ 35 nm に至った. その間, 国内外の研究開発により, SR 光源, 露光機, X 線マスク用電子線描画装置などの装置技術, X 線マスク技術, X 線レジスト・プロセス技術が進展し, 100 nm 世代の量産レベルの技術実証も行われ [1–3], また, PXL-II 技術の 35 nm 世代以降への拡張性が示された [4]. 本研究の成果は, 1Gbit-DRAM の開発や世界初の微細パターン付き 300 mm ウエハの供給 [5] に活用されたものの, その後の驚異的な光リソグラフィ技術の延命 [6] により PXL 技術は Si 半導体デバイスの量産に利用されることなく現在に至っている. しかしながら, PXL 技術は, LIGA プロセスによる微細加工に活用されており [7], また X 線マスクと同様に薄膜上にパターンを形成するタイプのフォトマスクは, 近接場光露光 [8] でも検討されている.

本研究では, 薄膜上にパターンを形成する X 線マスクの根源的な課題であるパターン位置歪の抑制に取り組み, 新しい吸収体の応力制御法や洗浄方法, マスク幾何形状等に関する提案を行うとともに, ダイヤモンドメンブレンやセラミクス製サポートプレートの実用化の目処を得た. これらの技術は LIGA 用の X 線マスクにも適用可能であると考えられる.

応力制御に関して本研究で目標とした数 MPa 以下という非常に小さな値は, 薄いメンブレン上に誤差数 nm レベルの高位置精度パターンを形成しなければならないという X 線マ

クの特特殊性によるものである。例えば、斜めスパッタや高圧スパッタにより下地基板との界面にナノ構造柔軟層を形成することによりスパッタ膜応力を低減するするという一連の研究において達成されたタングステン膜の応力は、50-100 MPa のレベルである [9,10]。本研究で提案したアモルファス化による応力安定化、低応力化のためのステップアニール法、面内応力分布の改善のための SVA 法やスパッタ成膜の幾何条件の最適化手法が、今後ますます進展する微細加工技術の中で活用されることを期待したい。

引用文献

- [1] 田口, 松井, “X 線露光装置,” 電子材料, 1999 年 11 月号別冊, pp. 79-85, 1999.
- [2] K. Suzuki and Y. Matui, “Advances in X-ray Lithography at ASET,” J. Photopolym. Sci. Technol., Vol. 13, pp. 373-378, 2000.
- [3] 放射光・自由電子レーザプロセス技術調査専門委員会, “放射光・自由電子レーザプロセス技術,” 電気学会, 電気学会技術報告, 第 828 号 (C 部門), 2001.3.20.
- [4] T. Kitayama, K. Itoga, Y. Watanabe, and S. Uzawa, "Proposal for a 50 nm proximity x-ray lithography system and extension to 35 nm by resist material selection," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 18, pp. 2950-2954, 2000.
- [5] <http://www.philtech.co.jp/japanese/recruit/index.html>.
- [6] 東, “Si 集積回路の発展を支えるフォトリソグラフィにおける最先端技術,” 応用物理, Vol. 81 (5), pp. 367-372, 2012.
- [7] S. Kinuta, Y. Saita, M. Kobayashi, M. Boerner, V. Saile, and S. Hosaka: “Polyimide-based X-ray masks with advanced performance of pattern accuracy and thermal stability,” Microsyst. Technol., Vol. 16, pp. 1299-1302, 2010.
- [8] T. Ono and M. Esashi, “Subwavelength Pattern Transfer by Near-Field Photolithography,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, 6745-6749, 1998.
- [9] Tansel Karabacak, Catalin R. Picu, Jay. J. Senkevich, Gwo-Ching Wang, and Toh-Ming Lu, “Stress reduction in tungsten films using nanostructured compliant layers,” J. Appl. Phys. Vol.

96, pp. 5740-5746, 2004.

- [10] Tansel Karabacak, Jay. J. Senkevich, Gwo-Ching Wang, and Toh-Ming Lu, "Stress reduction in sputter deposited films using nanostructured compliant layers by high working-gas pressures," *Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 23, pp. 986-990, 2005.

謝辞

本研究をまとめるにあたり，終始懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました京都大学工学研究科航空宇宙工学専攻 斧高一教授に深甚なる謝意を表します．

また，本論文の作成にあたり，ご懇篤なるご検討と貴重なご教授を賜りました京都大学大学院工学研究科マイクロエンジニアリング専攻 田畑修教授，同研究科航空宇宙工学専攻 琵琶志朗教授，同研究科機械理工学専攻 中部主敬教授，蓮尾昌裕教授に謹んで感謝の意を表します．

(以下、省略)

2013年10月

付録 用語集

表 1 用語集 (1).

用語	意味
吸収体	X 線マスクにおいて X 線を遮蔽する機能を持つ材料. X 線吸収率が高い金 (Au), タングステン (W), タンタル (Ta) などの重金属が用いられる. PXL 研究の初期にはレジストで鋳型を形成し Au をメッキで埋め込む方法が採られてきたが, ドライエッチング技術の進展に伴い W, Ta のドライエッチングで吸収体パターンを形成する方法が主流になった. さらに, 本研究を契機として, 吸収体材料は応力安定性にすぐれた W 系, Ta 系のアモルファス合金に集約されていった.
サポートプレート	膜が展張された Si ウエハを支える板. X 線マスクはサポートプレート中央に膜が展張された Si ウエハが接合された外形をとる. 材料としては, Si と熱膨張率が近いことからパイレックスガラスが用いられることが一般的であるが, 本研究では高剛性の SiC セラミクスを用いた.
バックエッチ	膜が成膜された Si ウエハの裏面中央部をウェットエッチングで除去して膜の自立膜を形成するプロセス. Si のエッチングには, KOH 等の強アルカリやフッ酸/硝酸混合水溶液等を用いる.
ビームライン	X 線光源 (SR リング) から露光機に X 線を導く X 線の通り道. 水平・放射状に放射される X 線を縦方向に拡大し, 横方向に集光するため 1-2 枚の反射ミラーを備える. SR リングの超高真空と露光環境 (大気圧) はビームライン末端のベリリウム (Be) 窓で隔てられ, Be 窓破損時の SR リングの真空保護のため, 衝撃波遅延管 (ADL) や高速遮断弁 (FCV) を備える. ミラーでの反射で SR 光の短波長成分を, Be 窓の透過で超波長成分を除去し, 有効波長成分のみを取り出す機能も有する.

表 2 用語集 (2).

用語	意味
メンブレン	X 線吸収体パターンを載せる X 線透過性の膜. 光マスクにおける石英ガラスに相当する. 波長 1 nm 程度の軟 X 線に対して高い X 線透過率を得るため, SiC やダイヤモンドなど軽元素からなる厚さ 2 μm 程度の薄膜が用いられる. アライメント (マスクとプロセスウエハの位置あわせ) 光に対する高い透過率, 展張のための適度な引っ張り応力, 吸収体の結晶構造制御のための平滑性が求められる. 本研究では主として CVD で成膜し研磨された多結晶 SiC メンブレンを用い, 将来にむけて剛性がさらに 2 倍程度あるダイヤモンドメンブレンの研究を行った.
PXL	Proximity x-ray lithography (近接 X 線リソグラフィ) のこと. 等倍 X 線リソグラフィ (転写, 露光) とも, 単に X 線リソグラフィとも, また, シンクロトロン放射光を使うため SR リソグラフィ (転写, 露光) とも呼ばれる. プロセスウエハと等倍 X 線マスクを 5~20 μm 程度のギャップを介して対向させ. X 線マスク裏面側から波長 1 nm レベルの X 線を照射することで X 線マスクパターンをプロセスウエハ上に塗布された X 線レジストに転写する.
PXL-II	第二世代 PXL 技術. 従来 PXL の設備はそのまま (つまり装置開発を必要とせず), X 線ミラー材料, X 線マスクメンブレン材料, X 線レジスト材料を変更するだけで, より短波長の X 線を利用し, 解像度とスループットの両方を向上させることが可能である.
X 線マスク	X 線リソグラフィ用のフォトマスク. 露光原理から, 転写パターンと同じ倍率で作製する必要がある. 基本的な構成要素は, X 線を遮断する重金属からなる X 線吸収体パターン, 吸収体パターンを載せる X 線透過性の薄膜 (メンブレンと称する), メンブレンを展張するための基板である. 基板としては通常 Si ウエハが用いられ, その上にメンブレンを成膜した後, Si ウエハの中央部裏面をエッチング除去 (バックエッチ) することでメンブレンを展張する. また, マスク全体の機械的強度を補強するため, Si ウエハはサポートプレートに接合される. 吸収体パターンには, X 線マスクをプロセスウエハと位置合わせ (アライメント) するためのアライメントマークを含むとともに, 可視光レーザ等のアライメント光に対する透過率を確保するため, メンブレンの片面もしくは両面に反射防止膜を備える.

研究発表リスト

発表論文

(*本論文に関する発表論文)

1. 国友孟, 合沢和生, 丸本健二, 為広英樹, “集光形水平同軸二重円筒太陽エネルギー集熱システムの伝熱特性と熱的性能,” 日本機械学会論文集. B 編 Vol. 48 (425), p. 141, 1982-01-25.
2. T. Kunitomo, K. Aizawa, K. Marumoto, and H. Tamehiro, “Theoretical and Experimental Study on Heat-Transfer and Thermal Performance of Concentration Solar Collector of Horizontal Coaxial Cylinders,” Bull. JSME, Vol. 25, pp. 68-75, 1982.
3. 国友孟, 丸本健二, 森本教稔, “水平同軸二重円筒太陽エネルギー集熱システムの最適設計手法について,” 日本機械学会論文集. B 編 Vol. 49 (448), pp. 2864-2872, 1983-12-25.
4. 瀬下裕, 小川和彦, 丸本健二, 藤井雅雄, “湿り空気中で凝縮を伴う空冷熱交換器の性能,” 日本機械学会論文集. B 編 Vol. 54 (499), pp. 716-721, 1988-03-25.
5. 丸本健二, 綾淳, 松井安次, “ガス透過率計測による固体電解質燃料電池構成要素の評価,” 日本機械学会論文集. B 編, 56 (532), pp. 3854-3859, 1990-12-25.
6. Kenji Marumoto, Sunao Aya, and Yasuji Matsui, “Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Components by Gas Permeability Measurement,” JSME international journal. Ser. 2, 35-II (2), pp. 293-299, 1992-05-15.

7. Takeshi Fujino, Kei Sasaki, **Kenji Marumoto**, Hideki Yabe, Nobuyuki Yoshioka, Yaichiro Watakabe, "X-Ray Mask Fabrication Process using Cr Mask and ITO Stopper in the Dry Etching of W Absorber," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, pp. 4086-4090, 1992.
- *8. **Kenji Marumoto**, Hideki Yabe, Yasuji Matsui, Hiroaki Yamashita, and Noribumi Kikuchi, "Fabrication of Diamond Membranes for X-Ray Masks by Hot-Filament Method," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, pp. 4205-4209, 1992.
- *9. Hideki Yabe, **Kenji Marumoto**, Sunao Aya, Nobuyuki Yoshioka, Takeshi Fujino, Yaichiro Watakabe, and Yasuji Matsui, "Sputtered W-Ti film for x-ray mask absorber," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, pp. 4210-4214, 1992.
10. Jutta Trube, Hideki Yabe, Sunao Aya, **Kenji Marumoto**, Yasuji Matsui, "Low Stress and Optically Transparent Chromium Oxide Layer for X-Ray Mask Making," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 11, pp. 2990-2993, 1993.
- *11. **Kenji Marumoto**, Hideki Yabe, Sunao Aya, Motoko Matsuba, Kei Sasaki, Yaichiro Watakabe, and Yasuji Matsui, "Fine Pattern Etching of W-Ti Absorber for X-ray Mask with Electron Cyclotron Resonance Discharge Plasmas," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, pp. 5918-5923, 1993.
12. Sunao Aya, **Kenji Marumoto**, Hideki Yabe, Yasuji Matsui, "Improvement of Pattern Position Accuracies by Multiple Electron Beam Writing for X-Ray Mask Fabrication," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, pp. L1707-1710, 1993.
13. Sunao Aya, Kouichi Moriizumi, Takeshi Fujino, Kinya Kamiyama, Hiroyuki Minami, Koji Kise, Hideki Yabe, **Kenji Marumoto**, and Yasuji Matsui, "Proximity Effect Correction for 1:1 X-Ray Mask Fabrication," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, pp. 6976-6982, 1994.
14. Koji Kise, Sunao Aya, Hideki Yabe, **Kenji Marumoto**, Takashi Hifumi, and Yasuji Matsui, "Electron Beam Writing Techniques for Fabricating Highly Accurate X-Ray Masks," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, pp. 6738-6742, 1995.

15. Hiroki Shimano, Hirofumi Tanaka, Yoshihiko Ozaki, and **Kenji Marumoto**, “Control of X-Ray Beam Fluctuation in Synchrotron Radiation Lithography Beamline,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, pp. 5856-5861, 1995.
16. Hiroshi Watanabe, Hiroaki Sumitani, Teruhiko Kumada, Masami Inoue, **Kenji Marumoto**, Yasuji Matsui, “Evaluation of Acid Diffusibility in a Chemical Amplification Resist Using Acidic Water-Soluble Film,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, pp. 6780-6785, 1995.
- *17. **Kenji Marumoto**, Hideki Yabe, Sunao Aya, Kaeko Kitamura, Kei Sasaki, Koji Kise, and Takeshi Miyachi, “Fabrication of x-ray masks for giga-bit DRAM by using a SiC membrane and W-Ti absorber,” J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 14, pp. 4359-4362, 1996.
18. Sunao Aya, Koji Kise, Hideki Yabe, and **Kenji Marumoto**, “Validity of Double and Triple Gaussian Functions for Proximity Effect Correction in X-Ray Mask Writing,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, pp. 1929-1936, 1996.
19. Hiroki Shimano, Yoshihiko Ozaki, and **Kenji Marumoto**, “Influence of Optical Parameters of Synchrotron Radiation Lithography Beamline on Pattern Replication,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, pp. 1922-1928, 1996.
20. Hiroshi Watanabe, Hiroaki Sumitani, Kenji Itoga, Takashi Hifumi, Masami Inoue, and **Kenji Marumoto**, “Performance of SR Lithography in Giga-bit DRAM Fabrication,” J. Photopolym. Sci. Technol., Vol. 9, pp. 637-644, 1996.
21. Masahiro Nunoshita, **Kenji Marumoto**, and Haruhiko Abe, “SR X-RAY LITHOGRAPHY TECHNOLOGIES FOR 1 Gbit-SCALE DRAM FABRICATION PROCESS,” OPTOELECTRONICS-Devices and Technologies, Vol. 11, pp. 127-140, 1996.
22. Takashi Hifumi, Hiroaki Sumitani, Kenji Itoga, Hiroshi Watanabe, Masami Inoue, **Kenji Marumoto**, Hiroshi Ohsawa, and Kenji Saitoh, “Analysis of Overlay Accuracy in 0.14 μm Device Fabrication using Synchrotron Radiation Lithography,” Jpn. J. Appl.

- Phys., Vol. 36, pp. 3463-3468, 1997.
- *23. Kaeko Kitamura, Hideki Yabe, Kei Sasaki, Shigeto Ami, Koji Kise, Sunao Aya, and **Kenji Marumoto**, “A principle of Deposition of Ultra Low and Uniform Stress Absorber for X-Ray Mask,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 7575-7579, 1997.
 - 24. Koji Kise, Sunao Aya, Hideki Yabe, Kaeko Kitamura, and **Kenji Marumoto**, “An Evaluation of High Acceleration Voltage Electron Beam Writing on X-Ray Masks,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, pp. 2445-2450, 1998.
 - *25. Kaeko Kitamura, Hideki Yabe, Shigeto Ami, Koji Kise, Sunao Aya, **Kenji Marumoto**, and Shin-ichi Satoh, “Stress stability of W-Ti x-ray absorber in patterning process,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, pp. 7080-7083, 1999.
 - 26. Hiroshi Watanabe, Yukiko Kikuchi, **Kenji Marumoto**, Yasuji Matsui, Hideki Yabe, Sunao Aya, Ikuo Okada, and Nobuyuki Takeuchi, “Studies on defect inspectability and printability using programmed-defect X-ray mask,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, pp. 7084-7089, 1999.
 - *27. Mutumi Tuda, Masaru Kinugawa, Hiroki Ootera, and **Kenji Marumoto**, “A New Cleaning Technique for X-Ray Masks in Alkaline Solutions by Direct Control of Electrochemical Potential,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39, pp. 6923-6930, 2000.
 - 28. Hiroaki Sumitani, Muneyoshi Suita, Takashi Hifumi, Hiroshi Watanabe, Hideki Yabe, Kenji Itoga, Sunao Aya, **Kenji Marumoto**, Yasuji Matsui, “Overlay performance of SR lithography in 64MDRAM layers,” Microelectron. Eng., Vol. 53, pp. 587-590, 2000.
 - 29. Koji Kise, Sunao Aya, Hideki Yabe, Shigeto Ami, **Kenji Marumoto**, Shin-ichi Satoh, and Hiroshi Watanabe, “Electron Beam Writing Methods of X-Ray Masks for Eliminating Thermal Image Placement Errors,” J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 19, pp. 1728-1733, 2001.
 - 30. Hiroshi Watanabe, **Kenji Marumoto**, and Yasuji Matsui, “Defect Printability for 100 nm Patterns in X-Ray Lithography,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, pp. 457-461, 2001.

31. Kenji Itoga, **Kenji Marumoto**, Toyoki Kitayama, Hiroaki Sumitani, Mitsuaki Amemiya, and Yutaka Watanabe, "Effect of secondary electron from the substrate in x-ray lithography using harder radiation spectra," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 19, pp. 2439–2443, 2001.
32. Sunao Aya, Koji Kise, and **Kenji Marumoto**, "Improvement in Partitioning Method for Electron Beam Lithography Simulation," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 20, pp. 90-94, 2002.
33. Koji Kise, **Kenji Marumoto**, Hiroaki Watanabe, Kenji Itoga, Teruhiko Kumada, Hiroaki Sumitani, Toyoki Kitayama, Mitsuaki Amemiya, Yutaka Watanabe, and Koji Uda, "Suppression of Secondary Electron Blur by using Br-containing Resists in X-Ray Lithography," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 20, pp. 2953-2957, 2002.
34. Hiroshi Watanabe, **Kenji Marumoto**, Hiroaki Sumitani, Hideki Yabe, Koji Kise, Kenji Itoga, and Sunao Aya, "50 nm Pattern Printing by Narrowband Proximity X-ray Lithography," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, pp. 7550-7555, 2002.
- *35. **Kenji Marumoto**, Hideki Yabe, Sunao Aya, Koji Kise, Shigeto Ami, Kei Sasaki, Hiroshi Watanabe, Kenji Itoga, and Hiroaki Sumitani, "Fabrication of high resolution x-ray masks using diamond membrane for second generation x-ray lithography," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 21, pp. 207-213, 2003.
- *36. **Kenji Marumoto**, Sunao Aya, Hideki Yabe, Tatsunori Okada, and Hiroaki Sumitani, "Theoretical Analysis on Mechanical Deformation of Membrane-Based Photomask Blanks," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 51, 046505 (7 pages), 2012.

国際学会発表

1. **Kenji Marumoto**, Sunao Aya, and Yasuji Matsui, “Application of Permeability Measurement to Characterization of SOFC Materials,” Proc. International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Nagoya, Nov. 1989, pp. 253-256.
2. Hideki Yabe, **Kenji Marumoto**, Sunao Aya, Nobuyuki Yoshioka, Takeshi Fujino, Yaichiro Watakabe, and Yasuji Matsui, “Sputtered W-Ti film for x-ray mask absorber,” Dig. Papers MicroProcess Conference 92, Kawasaki, July 1992, p. 14-15: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, pp. 4210-4214, 1992.
3. **Kenji Marumoto**, Hideki Yabe, Yasuji Matsui, Hiroaki Yamashita, and Noribumi Kikuchi, “Fabrication of Diamond Membranes for X-Ray Masks by Hot-Filament Method,” Dig. Papers MicroProcess Conference '92, Kawasaki, July 1992, pp. 12-13: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, pp. 4205-4209, 1992.
4. Hiromichi Yoshikawa, Noribumi Kikuchi, Hiroaki Yamashita, Yasuji Matsui, **Kenji Marumoto**, “Application of Diamond Films for Membrane of X-Ray Lithography,” Proc. 2nd. Int. Conf. Appl. Diamond Films and Related Materials, Tokyo, 1993, pp. 445-450.
5. **Kenji Marumoto**, Hideki Yabe, Sunao Aya, Koji Kise, and Yasuji Matsui, “Total evaluation of W-Ti absorber for x-ray mask,” Tech. Program SPIE Microlithography Symposium, San Jose, Feb. 1994, p. 183: Proc. SPIE, Vol. 2194, pp. 221-230, 1994.
6. H. Okuyama, Y. Yamashita, **K. Marumoto**, H. Yabe, Y. Matsui, Y. Yamaguchi, T. Shoki, H. Nagasawa, “SR Irradiation Stability of X-ray Masks Utilizing Stress-free W-Ti Absorbers and SiC Membranes,” Tech. Program SPIE Microlithography Symposium, San Jose, Feb. 1994, p. 42 : Proc. SPIE, Vol. 2194, pp. 144-152, 1994.
7. Hiroaki Sumitani, Kenji Itoga, Masami Inoue, Hiroshi Watanabe, Norikazu Yamamoto, **Kenji Marumoto**, and Yasuji Matsui, “Replicating Characteristics by SR Lithography,” Tech. Papers SPIE'S 20th Annual international symposium on microlithography, Santa

- Clara, Feb. 1995: Proc. SPIE, Vol. 2437, pp. 94-103, 1995.
8. Sunao Aya, Kouichi Moriizumi, Takeshi Fujino, Kinya Kamiyama, Hiroyuki Minami, Koji Kise, Hideki Yabe, **Kenji Marumoto**, and Yasuji Matsui, "Proximity Effect Correction for 1:1 X-Ray Mask Fabrication," Dig. Papers MicroProcess Conference 94, 1994: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, pp. 6976-6982, 1994.
 9. Y. Nishioka, K. Shiozawa, T. Oishi, K. Kanamoto, Y. Tokuda, H. Sumitani, S. Aya, H. Yabe, K. Itoga, T. Hifumi, **K. Marumoto**, T. Kuroiwa, T. Kawahara, K. Nishikawa, T. Oomori, T. Fujino, S. Yamamoto, S. Uzawa, M. Kimata, M. Nunoshita, and H. Abe, "Giga-bit scale DRAM cell with new simple Ru/(Ba,Sr)TiO₃/Ru stacked capacitors using x-ray lithography," IEDM Tech. Dig., Washington, DC, Dec.1995, pp. 903-905.
 10. **Kenji Marumoto**, Sunao Aya, Hideki Yabe, and Koji Kise, "A Strategy for Highly Accurate X-Ray Masks (Invited)," Dig. Papers 1995 Int. Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography (XEL '95), Osaka, Jul. 1995, M6-2.
 11. Sunao Aya, Koji Kise, Hideki Yabe, and **Kenji Marumoto**, "Validity of double and triple gaussian functions for proximity effect correction in x-ray mask writing," Dig. Papers MicroProcess Conference 95, 1995, 20A-9-3: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, pp. 1929-1936, 1996.
 12. Koji Kise, Sunao Aya, Hideki Yabe, **Kenji Marumoto**, Takashi Hifumi, and Yasuji Matsui, "Electron beam writing techniques for fabricating highly accurate x-ray masks," Dig. Papers MicroProcess Conference 95, 1995, 20A-7-4: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, pp. 6738-6742, 1995.
 13. Hiroshi Watanabe, Hiroaki Sumitani, Teruhiko Kumada, Masami Inoue, **Kenji Marumoto**, and Yasuji Matsui, "Evaluation of Acid Diffusibility in a Chemical Amplification Resist Using Acidic Water-Soluble Film," Dig. Papers MicroProcess Conference 95, 1995, 18A-1-3: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, pp. 6780-6785, 1995.

14. **Kenji Marumoto**, Hideki Yabe, Sunao Aya, Kaeko Kitamura, Kei Sasaki, Koji Kise, and Takeshi Miyachi, "Fabrication of X-Ray Masks for Giga-bit DRAM by using a SiC Membrane and W-Ti Absorber," abst. 40th Int. Conf. on Electron, Ion, Photon Beam Technology and Nanofabrication, Atlanta, May 1996: J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 14, pp. 4359-4362, 1996.
15. **Kenji Marumoto** and Hiroaki Sumitani, "Concurrent Development of SR Lithography Technology with Advanced Semiconductor Devices: Application of X-Ray Lithography to 1 Giga-Bit DRAM Fabrication (Invited)," Dig. Papers MicroProcess Conference '96, Kitakyusyu, Jul. 1996, 10A-3-2.
16. Takashi Hifumi, Hiroaki Sumitani, Kenji Itoga, Hiroshi Watanabe, Masami Inoue, **Kenji Marumoto**, Hiroshi Ohsawa, and Kenji Saitoh, "Analysis of Overlay Accuracy in 0.14 μm Device Fabrication using SR Lithography," Dig. Papers MicroProcess Conference 96, 1996, 10A-5-5: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 3463-3468, 1997.
17. **Kenji Marumoto**, Hideki Yabe, Sunao Aya, Koji Kise, Seiichi Tanji, and Nobuyuki Minami, "Highly Stiff X-Ray Mask Blank with Heat Resistance and Inertness to Chemicals," Dig. Papers Photomask Japan '96, B-2, Yokohama, Apr. 1996, pp. 18-19: Proc. SPIE Vol. 2793, pp. 188-196, 1996.
18. Hiroaki Sumitani, Kenji Itoga, Hiroki Shimano, Sunao Aya, Hideki Yabe, Takashi Hifumi, Hiroshi Watanabe, Koji Kise, Masami Inoue, **Kenji Marumoto**, Yasutaka Nishioka, Haruhiko Abe, Nobutoshi Mizusawa, Kenji Saitoh, Yasuaki Fukuda, and Shunichi Uzawa, "Application of SR Lithography to 0.14 μm Device Fabrication," Tech. Papers SPIE'S 21st Annual international symposium on microlithography, Santa Clara, Mar. 1996: Proc. SPIE, Vol. 2723, pp. 222-236, 1996.
19. Hiroshi Watanabe, Hiroaki Sumitani, Kenji Itoga, Takashi Hifumi, Masami Inoue, and **Kenji Marumoto**, "Performance of SR Lithography in Giga-bit DRAM Fabrication," 13th Conference of Photopolymer Science and Technology, 1996: J. Photopolym. Sci.

- Technol., Vol. 9, pp. 637-644, 1996.
20. Kaeko Kitamura, Hideki Yabe, Kei Sasaki, Shigeto Ami, Koji Kise, Sunao Aya, and **Kenji Marumoto**, “A principle of deposition of ultra low and uniform stress absorber for x-ray mask,” Dig. Papers Microprocesses and Nanotechnology Conference '97, Nagoya, Jul. 1997, 10A-6-4: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 7575-7579, 1997.
 21. Koji Kise, Sunao Aya, Hideki Yabe, Kaeko Kitamura, and **Kenji Marumoto**, “An Evaluation of High Acceleration Voltage Electron Beam Writing on X-ray Masks,” Dig. Papers Int. Microprocesses and Nanotechnology Conference '97, Nagoya, Jul. 1997, 9C-5-7: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, pp. 2445-2450, 1998.
 22. **Kenji Marumoto**, Hiroaki Sumitani, Sunao Aya, Hideki Yabe, and Shin-ichi Satoh, “Recent Progress on X-Ray Lithography at Mitsubishi Electric (Invited),” Dig. Papers 1997 Int. Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography (XEL'97), Yokohama, Jul. 1997, M3-3.
 23. Hideki Yabe, Kaeko Kitamura, Sunao Aya, Koji Kise, and **Kenji Marumoto**, “Fine Stress Control of X-Ray Mask Materials,” Dig. Papers 1997 Int. Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography (XEL'97), Yokohama, Jul. 1997, P1-5.
 24. Sunao Aya, Koji Kise, Hideki Yabe, Kaeko Kitamura, and **Kenji Marumoto**, “Electron Beam Writing for X-ray Mask Making,” Second international workshop on high-throughput charged-particle, Hawaii, Aug. 1997.
 25. Sunao Aya, Hideki Yabe, Koji Kise, Kaeko. Kitamura, Shigeto Ami, Kei Sasaki, Hiroaki Sumitani, and **Kenji Marumoto**, “X-ray mask fabrication using ultra-low stress film deposition and 100kV electron beam writing technologies,” abst. 42nd Int. Conf. on Electron, Ion, Photon Beam Technology and Nanofabrication, Chicago, May 1998.
 26. **Kenji Marumoto**, Sunao Aya, Hideki Yabe, Mutsumi Tsuda, and Shn-ichi Satoh, “X-Ray Mask Technology in Mitsubishi (Invited),” Dig. Papers 1998 Int. Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography (XEL'98), Yokohama, Nov. 1998, M4-2.

27. Hiroaki Sumitani, Kenji Itoga, Takashi Hifumi, **Kenji Marumoto**, Itsuo Kodera, and Shin-ichi Satoh, "Recent Progress of SR Lithography in Mitsubishi (Invited)," Dig. Papers 1998 Int. Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography (XEL'98), Yokohama, Nov. 1998, M3-2.
28. T. Taguchi, S. Mitsui, Y. Tanaka, K. Fujii, S. Sugihara, K. Yamaguchi, Y. Kikuchi, S. Tsuboi, H. Aoyama, N. Nakayama, **K. Marumoto**, M. Yamabe, K. Suzuki, Y. Gomei, T. Hisatsugu, M. Fukuda, M. Suzuki, T. Haga, S. Itabashi, and H. Morita, "Evaluation of Lithographic Performance of X-ray Stepper XS-1," Dig. Papers Microprocesses and Nanotechnology Conference 98, Kyungju, Korea, Jul. 1998, 14B-1-3, pp. 19-20.
29. Muneyoshi Suita, Takashi Hifumi, Hiroaki Sumitani, Kenji Itoga, Hiroaki Ootera, **Kenji Marumoto**, Takahiro Matsumoto, Takeshi Yamamoto, Ryo Edo, Satoru Ohishi, and Koichi Sentoku, "Improvement of Overlay Accuracy in SR Lithography for Gigabit-Scale DRAM Fabrication," Dig. Papers Microprocesses and Nanotechnology Conference 98, Kyungju, Korea, Jul. 1998, 15C-6-17, pp. 127-128.
30. Kaeko Kitamura, Hideki Yabe, Shigeto Ami, Koji Kise, Sunao Aya, **Kenji Marumoto**, and Shin-ichi Satoh, "Stress stability of W-Ti x-ray absorber in patterning process," Dig. Papers Microprocesses and Nanotechnology Conference '99, Jul. 1999, Yokohama, 7C-6-6, 1999: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, pp. 7080-7083, 1999.
31. Sunao Aya, Takaaki Murakami, Koji Kise, Kaeko Kitamura, Hideki Yabe, **Kenji Marumoto**, and Shin-ichi Satoh, "Energy Intensity Distribution on Thinned X-ray Mask Substrate in 100kV Electron Beam Writing," Dig. Papers Microprocesses and Nanotechnology Conference 99, Yokohama, Jul. 1999, 7C-6-5, pp. 102-103.
32. Hiroshi Watanabe, Yukiko Kikuchi, **Kenji Marumoto**, Yasuji Matsui, Hideki Yabe, Sunao Aya, Ikuo Okada, and Nobuyuki Takeuchi, "Studies on Defect Inspectability and Printability using Programmed-Defect X-ray Mask," Dig. Papers Microprocesses and Nanotechnology Conference 99, Yokohama, Jul. 1999, 6A-1-3: Jpn. J. Appl. Phys., Vol.

- 38, pp. 7084-7089, 1999.
33. Hiroshi Watanabe, Hideki Yabe, Yukiko Kikuchi, **Kenji Marumoto**, and Yasuji Matsui, "Printability of programmed x-ray mask defects," Tech. Program SPIE's 24th Annual International Symposium on Microlithography, Yokohama, Apr. 1999: Proc. SPIE, Vol. 3748, pp. 479-485, 1999.
34. Hiroaki Sumitani, Muneyoshi Suita, Takashi Hifumi, Hiroshi Watanabe, Hideki Yabe, Kenji Itoga, Sunao Aya, **Kenji Marumoto**, and Yasuji Matsui, "Overlay Performance of SR Lithography in 64M DRAM Layers," abst. Micro- and nano- Engineering 99, Roma, 1999: Microelectron. Eng., Vol. 53, pp. 587-590, 2000.
35. **Kenji Marumoto**, "X-ray Mask Technology (Invited)," Dig. Papers 1999 Int. Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography (XEL'99), Yokohama, Nov. 1999, M2-3-1.
36. Hideki Yabe, Kaeko Kitamura, Shigeto Ami, Kei Sasaki, Sunao Aya, and **Kenji Marumoto**, "Characteristics of W-Ti Absorber," Dig. Papers 1999 Int. Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography (XEL'99), Yokohama, Nov. 1999, 1-1-4.
37. Muneyoshi Suita, Hiroaki Sumitani, Takashi Hifumi, **Kenji Marumoto**, Kenji Itoga, Hideki Yabe, Sunao Aya, Koji Kise, and Kaeko Kitamura, "Total overlay accuracy for real DRAM layer in SR lithography," Dig. Papers 1999 Int. Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography (XEL99), Yokohama, Nov. 1999, 1-3-2.
38. Hideki Yabe, Sunao Aya, Koji Kise, Shigeto Ami, **Kenji Marumoto**, and Kei Sasaki, "Fabrication results of NIST-Canon standard masks," Dig. Papers 2000 Int. Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography (XEL2000), Yokohama, Nov. 2000, P1-7.
39. Hiroshi Kubota, Akira Nakada, Naoki Hayashi, **Kenji Marumoto**, and Hideki Yabe, "Surface Nitridation of W-Ti Absorber toward Highly Reliable PXL-Mask," Dig. Papers 2000 Int. Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography (XEL2000), Yokohama, Nov. 2000, P1-3.

40. Hiroshi Watanabe, **Kenji Marumoto**, Yasuji Matsui, Hideki Yabe, Sunao Aya, Ikuo Okada, and Nobuyuki Takeuchi, "Defect Inspection and Printability of X-ray Mask," Dig. Papers 2000 Int. Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography (XEL2000), Yokohama, Nov. 2000, P1-14.
41. Shinji Sugihara, **Kenji Marumoto**, and Yasuji Matsui, "Finite Element Analysis of Magnification Correction of X-ray Mask," Dig. Papers 2000 International Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography (XEL2000), Yokohama, Nov. 2000, P1-9.
42. Mutumi Tuda, Masaru Kinugawa, Hiroki Ootera, and **Kenji Marumoto**, "A New Cleaning Technique for X-Ray Masks in Alkaline Solutions by Direct Control of Electrochemical Potential," Dig. Papers Microprocesses and Nanotechnology Conference 2001, Jul. 2000, Tokyo, 11C-2-8, 2000: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39, pp. 6923-6930, 2000.
43. Sunao Aya, Koji Kise, and **Kenji Marumoto**, "Improvement in Partitioning Method for Electron Beam Lithography Simulation," Abst. 45th International Conference on Electron, ion, photon beam technology and nanofabrication, Washington, DC, May 2001: J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 20, pp. 90-94, 2002.
44. **Kenji Marumoto**, Hideki Yabe, Sunao Aya, Koji Kise, Shigeto Ami, Kei Sasaki, Hiroshi Watanabe, Kenji Itoga, and Hiroaki Sumitani, "Fabrication of High Resolution X-ray Masks using Diamond Membrane for Second Generation X-ray Lithography," 46th Int. Conf. Electron, Ion, Photon Beam Technology and Nanofabrication, Anaheim, May 2002: J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 21, pp. 207-213, 2003.
45. K. Kise, **K. Marumoto**, H. Watanabe, K. Itoga, T. Kumada, H. Sumitani, T. Kitayama, M. Amemiya, Y. Watanabe, and K. Uda, "Suppression of Secondary Electron Blur in Bromine Containing X-ray Lithography Resist," 46th Int. Conf. Electron, Ion, Photon Beam Technology and Nanofabrication, Anaheim, May 2002: J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 20, pp. 2953-2957, 2002.

解説

1. 丸本健二, 松井安次, “X線マスクの精度向上 ー特にX線吸収体についてー,” 電気学会研究会資料, 光応用・視覚研究会, LAV-93-10, 電気学会, pp. 23-32, 1993.
2. 丸本健二, “X線マスク製作技術,” 放射光の半導体への応用技術研究委員会資料, 社団法人 日本工業技術振興協会, pp. 43-52, 1994.
3. 幸丸正樹, 丸本健二, 尾崎禎彦, 島野裕樹, 中西哲也, 吉岡信行, “X 線リソグラフィー技術,” 三菱電機技報, 68(3), pp. 296-300, 1994.
4. 丸本健二, “X 線リソグラフィー,” 電気学会技術報告第 659 号 放射光・自由電子レーザープロセス技術, pp. 58-65, 1997.
5. 丸本健二, 糸賀賢二, “第二世代 PXL 技術(PXL-II),” 応用物理学会シリコンテクノロジー分科会 リソグラフィー研究会, No. 29, pp. 10-14, 2000.
6. 丸本健二, “プロキシミティ X 線リソグラフィーの進展,” 電気学会技術報告第 828 号 放射光・自由電子レーザープロセス技術, pp. 41-46, 2000.
7. 丸本健二, “シンクロトロン放射光によるナノ加工 (Nano-fabrication using synchrotron radiation),” 月刊 MATERIALSTAGE, Vol. 1, No. 11, pp.24-27, 2002.
8. 糸賀賢二, 熊田輝彦, 丸本健二, 北山豊樹, 炭谷博昭, “第二世代 X 線リソグラフィ,” 三菱電機技報, 76(10), pp. 669-673, 2002.